HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

'ROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE ZU ST. PETERSBURG.

ZWEITE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

'IELLER THEIL: FETTREIHE.

HAMBURG UND LEIPZIG.

ERLAG VON LEOPOLD VOSS

INHALT.

Einleitung.

Specieller Theil.

Fettreihe.

I. Kohlenwasserstoffe.

II. Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe.

VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

VIII. Selen- und Tellurderivate.

XI. Säuren mit 4 At. Sauerstoff.

XIII. Säuren mit 6 At. Sauerstoff.

XIV. Säuren mit 7 At. Sauerstoff.

XV. Säuren mit 8 At. Sauerstoff.

XIII. Aldoxime.

XIV. Ketone.

XXV. Acetoxime.

XXVI. Zuckerarten und Kohlehydrate.

XXXV. Cyansäuren.

XXXVI. Rhodansäuren.

XXXVII. Amidoaldehyde.

XXXVIII. Amidoketone.

XXXIX. Säureamide.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).

Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.

A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände

Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.

Am. Soc. = Journal of the American chemical society.

B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 Band.

Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.

Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.

C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.

D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.

[illegible] FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.

G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.

H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.

J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849).

J. pr. = J[illegible]nal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jäh[illegible] 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.

J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).

M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.

P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3. (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.

Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.

R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).

Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.

Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—[illegible] (1865—1871).

Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).

Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).

Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.

kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

Chronologie. Es erfolgte die Einsendung des Manuskriptes an den Verleger zu Band I: S. 1—124 am 15. Juni 1884. — S. 125—249 am 3. September. — S. 250—368 am 4. Oktober. — S. 369—467 am 23. Januar 1885. — S. 468—570 am 9. März. — S. 571 bis 678 am 15. Mai. — S. 679—741 am 19. Juni. — S. 742—920 am 26. August 1885. — S. 921—1082 am 4. November. — S. 1082 — Schluss des 1. Bandes am 9. März 1886.

EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen zu bilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen nur nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen geradezu, diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche aufsergewöhnliche Menge von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Kohlenstoffverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch längst schon üblich geworden, wenngleich die gröfste Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen erst in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlenstoffverbindungen als „organische Verbindungen“ zusammengefasst und die Chemie des Kohlenstoffs als „organische Chemie“ bezeichnet. Da Grund dazu lag in dem Umstande, dass die, seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie, bekannten Kohlenstoffverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das Wort „organische“ Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältnissmäfsig einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente [illegible]en meist eine gröfsere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die [illegible]-stoffverbindungen, und es gelang frühzeitig zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich nachzumachen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen“ Chemie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer besonderen Kraft — der Lebenskraft — anzunehmen. WÖHLER's folgenschwere Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffes aus unorganischen Elementen (1828) erschütterte zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachh[illegible]r gelungener Synthesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 BERZE[illegible]s in seinem Handbuche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden, und die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle der künstlichen Bildung und Nachbildung von „organischen“ Verbindungen, so dass man sich überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen, wie in der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen forschen. Schon LAVOISIER, der grofse Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet, dass alle organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre einfacher gewesen, als die organische Chemie schon damals als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten Kohlenstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpfgases und namentlich der Kohlensäure, deren Salze (wie Kalkstein, Magnesit, Witherit u. s. w.) allgemein als Mineralien in der Natur verbreitet sind. Um nicht die Kohlensäure als organische Verbindung bezeichnen zu müssen, definirte L. GMELIN die organische Chemie als die Chemie derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff (im Molekül) enthalten. Dann sind aber auch der Holzgeist CH_4O und die in den Ameisen enthaltene Ameisensäure CH_2O_2 keine organischen Verbindungen. Wie man sieht, ist auch diese Beschränkung nicht haltbar, und wir müssen kurz die organische Chemie als die Chemie aller Kohlenstoffverbindungen erklären. Dass die Kohlensäure wirklich eine organische Säure ist, wird sich aus dem Verhalten ihrer Derivate herausstellen: sie ist das Anfangsglied einer ganzen Reihe analoger (homologer) Säuren. Mit dem Kohlenstoff eines „Minerals“ — des Witherits $BaCO_3$ — hat BERTHELOT (*A. ch.* [3] 53, 69) eine ganze Reihe complicirter organischer Verbindungen dargestellt.

Die Kohlenstoffverbindungen sind allgemein verbreitet im Pflanzen- und Thierreich. Unverhältnissmäfsig zahlreicher sind aber die durch Synthese bereiteten Kohlenstoffverbindungen. Ausgedehnte Industrien (Kreosot, Theerfarbstoffe) beruhen auf der Verarbeitung

der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „organischen" Körper.

Trotz ihrer ausserordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen eine verhältnissmäfsig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so dass diese Elemente sogar die „organischen" genannt werden. Zu ihnen gesellt sich zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigsten in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter diesen auch Verbindungen mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht die Rede sein. Die „organische" Analyse beschränkt sich auf die Ermittelung der in einer Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Elementaranalyse").

Die Gegenwart des Kohlenstoffes ergiebt sich am häufigsten aus dem Verhalten der Körper in der Hitze. Erhitzt man diese für sich — oder sicherer — leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so tritt meist Schwärzung der Substanz und Ausscheidung von Kohle ein. An dieser Eigenschaft erkennt man gewöhnlich die „organischen Substanzen" in der Mineralanalyse. Es ist aus dieser bekannt, wie hinderlich die Gegenwart organischer Körper bei der Mineralanalyse ist. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischen Körpern bleiben viele Reaktionen der Metalloxyde aus. Man ist daher genöthigt, durch Glühen, die zu untersuchende Substanz zunächst von organischen Beimengungen zu befreien. Etwas Aehnliches hat man aber auch bei der organischen Analyse zu befolgen.

Es muss hervorgehoben werden, dass es „organische" Verbindungen giebt, die beim Glühen sich wohl zersetzen, aber nicht schwärzen (Oxalsäure und viele Oxalate). Ein vollkommen sicherer Nachweis des Kohlenstoffs ist also nur möglich durch totale Verbrennung der Substanz und Untersuchung der Verbrennungsprodukte. Man verfährt wie bei der quantitativen Elementaranalyse, d. h. man glüht die Substanz mit einem leicht reducirbaren Körper (CuO, $PbCrO_4$) und fängt die Verbrennungsgase zunächst in einem Chlorcalciumrohr und dann in einem Kaliapparat auf. Aus der Gewichtszunahme des Letzteren ergiebt sich die Gegenwart von Kohlensäure, deren Gegenwart auch durch Füllen des Kaliapparates mit Kalk- oder Barytwasser sichtbar gemacht werden kann. Das Auftreten von Wassertropfen im Chlorcalciumrohr deutet gleichzeitig die Gegenwart von Wasserstoff in der Substanz an.

Alle übrigen Elemente lassen sich in einer Kohlenstoffverbindung eigentlich nur sicher nachweisen nach der Zerstörung der organischen Substanz. Das Chloroform, eine Substanz mit fast 90 Procent Chlor, giebt selbst beim Kochen mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. In den Verbindungen der Schwefelsäure mit Kohlenwasserstoffen, organischen Säuren u. s. w. kann die Schwefelsäure nicht durch Ausfällen mit Barytlösung erkannt werden. Alle diese Reaktionen treten aber ein, sobald durch Behandlung mit Oxydationsmitteln der Kohlenstoff entfernt oder in CO_2 übergeführt worden ist. Zum Nachweise von Chlor, Brom und Jod genügt ein Glühen der Substanz mit Kalk. Bei Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen glüht man die Substanz mit einem Gemisch von Salpeter und Soda oder von Soda und Kaliumchlorat und weist in der geglühten Masse die gebildete Schwefelsäure (resp. Selensäure u. s. w.) nach den gewöhnlichen Regeln der Mineralanalyse nach. Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zum Nachweise und zur Bestimmung von unorganischen Elementen in organischen Verbindungen beruht auf der Oxydation der Letzteren durch Erhitzen mit starker Salpetersäure im Rohr. Hierbei wird aller Kohlenstoff zu CO_2 oxydirt, und man hat es nun mit ausschliefslich unorganischen Verbindungen zu thun, die in bekannter Weise erkannt und bestimmt werden können (Verfahren von Carius).

In vielen Fällen ist es möglich, ein abgekürztes, rascher zum Ziele führendes Verfahren anzuwenden. Um Chlor, Brom oder Jod zu entdecken genügt es, die Substanz mit reinem Kupferoxyd, das man in das Oehr eines Platindrahtes gebracht hat, zunächst in der inneren und dann in der äufseren Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners zu erhitzen. Eine eintretende Grünfärbung der Flamme zeigt die geringsten Spuren der genannten Metalloïde an, und aus der Dauer der Grünfärbung lässt sich ein Schluss auf den relativen Gehalt der Substanz an Chlor, Brom oder Jod ziehen (Beilstein, *B.* 5, 620).

Um Schwefel nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Natrium in einem dünnwandigen Probirröhrchen und wirft den Glührückstand nach dem Erkalten in angesäuertes Wasser. Man bemerkt hierbei eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Oder man bringt die geglühte Masse in eine Lösung von Nitroprussidnatrium: bei Gegenwart von Schwefel (Na_2S) entsteht eine violette Färbung (Schönn, *Fr.* 8, 52 u. 399).

Um Phosphor nachzuweisen, glüht man die Substanz mit Magnesiumfeile in einer

Proberöhre und fügt nach dem Erkalten etwas Wasser hinzu. Es entweicht zwiebelartig riechender Phosphorwasserstoff, und die Röhre leuchtet im Dunkeln (SCHÖNN, *Fr.* 8, 55).

Den **Stickstoff** erkennt man durch Glühen der Substanz in einem engen Glasröhrchen mit Natrium bis zur Verflüchtigung des Ueberschusses an Letzterem. Die geglühte Masse hält Cyannatrium (LASSAIGNE, *A.* 48, 367). Man bringt sie in Wasser, giebt Eisenoxydul-, Eisenoxydlösung und etwas Natronlauge hinzu, erwärmt gelinde und säuert mit Salzsäure an. Bei Gegenwart von Stickstoff bleibt nun ein Rückstand von Berlinerblau ungelöst. — Auch durch Glühen mit Natronkalk kann häufig der Stickstoff in der Form von Ammoniak erkannt werden. (S. quantitative Bestimmung.)

Schwefelhaltige organische Substanzen geben beim Glühen mit Natrium Rhodannatrium. Glüht man dieselben mit Eisenpulver und Natrium, so geht das Rhodannatrium in Cyannatrium über und kann aus der Schmelze durch Wasser ausgezogen werden. (JACOBSEN, *B.* 12, 2318).

Die **Metalle** bleiben, als nicht flüchtig, beim Glühen der organischen Substanzen zurück. Bilden dieselben nicht leicht durch Kohle reducirbare Oxyde, so erhält man beim Glühen die freien Oxyde (z. B. CaO) oder deren Carbonate (z. B. Na_2CO_3, $BaCO_3$ . .) im Rückstande, welche dann leicht an den charakteristischen Reaktionen erkannt werden können. Leicht reducirbare Metalloxyde hinterlassen natürlich beim Glühen das freie Metall. Der Nachweis (und die Bestimmung) von Silber, Gold, Platin in organischen Verbindungen geschieht daher einfach durch Glühen (und Wägen des Rückstandes). — Was zwischen diesen Extremen liegt, verhält sich auch intermediär. Die organischen Bleisalze hinterlassen z. B. beim Glühen meist ein Gemenge von freiem Blei und von Bleioxyd. Leicht flüchtige Metalle (Quecksilber) lassen sich begreiflicherweise durch bloſses Glühen schwer entdecken. Zum Nachweise und zur Bestimmung solcher Elemente (Hg, Cd, As . .) zerstört man am besten die Substanz durch Erhitzen mit conc. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr.

Quantitative organische Analyse.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Enthält die zu analysirende Substanz auſser Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, so verbrennt man sie am besten nach LIEBIG (*P.* 21, 1) mit Kupferoxyd. Letzteres bereitet man durch Glühen von Kupfernitrat. Man erhält es dann in Form eines feinen Pulvers, das ziemlich hygroskopisch ist und daher nach dem Glühen im Exsiccator oder in mit Chlorcalciumröhren versehenen Glasbirnen (Fig. 1) aufzubewahren ist. Viel weniger hygroskopisch ist das **gekörnte** Kupferoxyd. Um ein solches darzustellen, erhitzt man Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel bis zum Weichwerden der Masse, aber nicht bis zum Schmelzen, da sonst das Kupferoxyd den Tiegel durchbohrt. Das zusammengebackene Kupferoxyd wird im eisernen Mörser gestoſsen und durch Metallsiebe geschlagen.

Das gekörnte Kupferoxyd hat vor dem pulverigen, auſser der geringeren Hygroskopität, noch den weiteren Vorzug, dass es gestattet, das Verbrennungsrohr vollständig anzufüllen und doch den Gasen freien Durchzug zu gewähren. — Ein grobes Kupferoxyd kann man auch durch Glühen von zerschnittenem Kupferdraht im Luftstrome darstellen. Es ist rathsam, vor jeder Analyse das Kupferoxyd durchzuglühen.

Fig. 1.

Zur Ausführung einer Elementaranalyse bedient man sich eines 40—45 cm langen und etwa 12 mm (im Lichten) weiten Verbrennungsrohres aus schwer schmelzbarem Kaliglase, das an einem Ende bayonnetförmig ausgezogen ist (Fig. 2). Das weite Ende der Röhre wird vor der Glasbläserlampe rund geschmolzen. Nachdem das Rohr gehörig gereinigt ist, trocknet man es durch Erhitzen und Durchsaugen von trockener Luft durch ein bei *e* aufgesetztes Chlorcalciumrohr. Ist das Rohr vollkommen trocken, so schmilzt man die Spitze

Fig. 2.

bei *a* ab. Nun bringt man eine etwa 3 cm lange Schicht gekörntes Kupferoxyd in das Rohr, hierauf die Substanz und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll. Durch einen durch-

bohrten Gummipfropf verbindet man das Verbrennungsrohr mit dem Chlorcalciumapparate (Fig. 3)*, wobei die Kugelröhre (*a*) des Chlorcalciumrohres an das Verbrennungsrohr kommt. An das Chlorcalciumrohr fügt man den Kaliapparat (Fig. 4 und 5) (die gröfsere Kugel *d* kommt zunächst an das Chlorcalciumrohr) und an den Kaliapparat endlich das Kalirohr (Fig. 6). Statt der Kaliapparate kann man auch zweckmäfsig mit Natronkalk gefüllte U-Röhren anwenden (siehe Fig. 14. S. 9), oder man benutzt die WINKLER'schen Schlangenapparate (Fig. 7), welche mit Vitriolöl gefüllt, zur Absorption des Wassers dienen und zur Absorption der Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt werden (*Fr.* 21, 546). Ueber die Anwendung der Schwefelsäure zur Absorption des gebildeten Wassers vrgl. MATHESIUS, *Fr.* 23, 345.

Ist die Substanz fest und nicht flüchtig, so wägt man sie im Platinschiffchen ab. Ist sie flüssig und flüchtig, so füllt man sie in eine (gewogene) ausgezogene Kugel oder Röhre (Fig. 8). Das Einfüllen geschieht auf die Weise, dass man die ausgezogene Spitze in die Substanz taucht und die Kugel erhitzt. Beim Erkalten steigt etwas Substanz in die Kugel. Man kehrt letztere um, taucht sie wieder in die Substanz, erhitzt die Kugel,

Fig. 3a. Fig. 3b. Fig. 4.

[illegible]st erkalten und wiederholt dies, bis genügend Substanz in die Kugel gestiegen ist. Oder [illegible]an taucht das Röhrchen in die Substanz und bringt das Ganze unter die Luftpumpe. [illegible]pt aus und lässt, wenn genügend Luft aus dem Kügelchen ausgetreten ist, wieder Luft ei[illegible]treten. Dann füllt sich das Röhrchen mit Substanz. (In dieser Weise geschieht das E[illegible]füllen, wenn die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt). Die im Kapillarrohr befindliche Substanz treibt man (durch Erhitzen) möglichst aus; dann wird das Röhrchen zugeschmolzen und gewogen. Schreitet man zur Analyse, so wird durch einen Feilstrich das kapillare Ende des Röhrchens abgeschnitten, die Kugel mit der Substanz in die Verbrennungsröhre geworfen und das abgeschnittene Röhrenende hinterdrein.

Die Chlorcalciumröhren füllt man mit körnigem, vom Pulver durch Sieben befreitem Chlorcalcium. Durch eingelegte Baumwollenbüschel verhindert man das Fortführen

Fig. 5. Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

von Chlorcalciumpartikel durch den Gasstrom. Weil das Chlorcalcium häufig basische Verbindungen beigemengt erhält, leitet man durch ein frischgefülltes Chlorcalciumrohr zunächst trockene Kohlensäure und dann trockene Luft.

Die aufrechtstehenden GEISSLER'schen Kaliapparate (Fig. 5) sind die bequemsten.

* VOLHARD, *A.* 176, 340.

Man füllt sie mit einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali in 2 Thln. Wasser. Die während der Analyse durch die Kalilauge hindurchgehenden Gase entführen einen Theil des Wassers der Kalilauge. Man verbindet daher den Kaliapparat mit einem Kalirohr (Fig. 6), d. h. einem U-förmigem, mit Kalistücken gefülltem Rohre, in welchem der Wasserdampf, aber auch die Kohlensäure zurückgehalten wird, falls, infolge einer stürmischen Gasentwickelung, ein Theil der Kohlensäure unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgehen sollte.

Ist das Verbrennungsrohr beschickt, in den Verbrennungsofen gelegt und mit den Absorptionsapparaten verbunden, so überzeugt man sich zunächst von dem dichten Verschlusse aller Apparate, dadurch, dass man durch ein angefügtes Chlorcalciumrohr an dem Kalirohre saugt. Lässt man hierauf wieder Luft eintreten, so steigt die Kalilauge im Kaliapparate an der dem Chlorcalciumrohre zugewandten Seite und bleibt — wenn alles schliesst — auf der gleichen Höhe stehen. Nun schreitet man zum Erhitzen, das am einfachsten im ERLENMEYER'schen Gasofen (Fig. 9) vorgenommen wird. In Ermangelung von Gas dient der LIEBIG'sche Röhrenofen (Fig. 10), der mit Holzkohlen be-

Fig. 9.

schickt wird, und in welchem man die Hitze durch eingesteckte Schirme (Fig. 11) r[illegible] Man erhitzt zunächst das vordere und dann das hintere Ende mit der ausge[illegible] Spitze, damit sich dort im Verlaufe der Verbrennung keine Substanz kondensirt. [illegible]as vordere Ende der Verbrennungsröhre lässt man etwa 3 cm weit aus dem Ofen herausragen, damit durch die Hitze des Ofens der Pfropf am Chlorcalciumrohr nicht verbrennt. Ragt jedoch das Ende zu weit heraus, so kondensirt sich dort Wasser, das nicht ins Chlorcalciumrohr gelangt. Hat man einen genügend grofsen Antheil (etwa 6—8 cm) des vorderen Endes zum Glühen erhitzt, so beginnt man sehr allmählich auch die Substanz zu erhitzen. An der Schnelligkeit der durch die Kalilauge hindurchgehenden Gasblasen hat man einen Mafsstab für den Gang der Verbrennung. Nie dürfen die Gasblasen so schnell hindurchstreichen, dass man sie nicht zählen kann. Zwei Gasblasen in der Sekunde sind

Fig. 10. Fig. 11.

eine genügende Geschwindigkeit. Bei rascherer Gasentwickelung kann unverbrannte Substanz ins Chlorcalciumrohr gelangen oder die Kohlensäure wird nicht völlig absorbirt. Man schreitet mit dem Erhitzen vom hinteren Ende, wo die Substanz liegt, zum vorderen Ende fort. Ist die Verbrennung beendet, so gehen die Gasblasen nur sehr langsam durch den Kaliapparat, und zuletzt steigt die Kalilauge zurück, d. h. in die dem Chlorcalciumrohre zunächst befindliche gröfsere Kugel. Man beschleunigt den Eintritt dieses Momentes durch Saugen am Kalirohr. Nun lässt man das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres sich abkühlen und verbindet es dann durch einen kurzen Kautschukschlauch (LIEBEN, *A.* 187, 143) mit den Trockenapparaten und dem Sauerstoffgasometer. Ist man

genöthigt eine lange Leitung anzuwenden, so schalte man, kurz vor der Verbrennungsröhre, ein Chlorcalciumrohr ein. Der Sauerstoff, welcher die letzten kohligen Antheile von der Substanz verbrennen soll, wird zunächst durch Kalilauge geleitet und dann durch ein System von Röhren, die mit Chlorcalcium und mit Aetzkalistücken oder Natronkalk gefüllt sind. Jetzt wird durch eine Kneifzange das im Kautschuckschlauch befindliche Ende der Verbrennungsröhre aufgebrochen und Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr geleitet, bis sich ein an das Kalirohr gehaltener glimmender Span entzündet.

Da der Sauerstoff specifisch schwerer als Luft ist, so muss schliefslich der in den Absorptionsapparaten befindliche Sauerstoff durch reine und trockene Luft verdrängt werden. Man löst zu diesem Zwecke die Verbindung zwischen dem Sauerstoffgasometer und den Trockenapparaten und saugt dann am Kalirohr, oder man benutzt ein besonderes Luftgasometer und leitet die Luft zunächst durch Reinigungs- und Trockenapparate (wie beim Sauerstoff) und dann in das Verbrennungsrohr. Nun werden die Absorptionsapparate auseinander genommen und durch Kautschukröhren, in denen Glasstäbchen stecken, verschlossen. Haben die Apparate Zimmertemperatur angenommen, so reibt man sie — wie vor dem Wägen — mit einem Leinentuche ab und wägt sie (immer ohne die Kautschukröhren). Das Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre kann sofort wieder benutzt werden.

Hat man viele Verbrennungen hintereinander auszuführen, so empfiehlt es sich, ein an beiden Seiten offenes Verbrennungsrohr anzuwenden, das man zu $^2/_3$ mit gekörntem Kupferoxyd zwischen Stopfen von Asbest oder Platindrahtnetz (Löwe, *Fr.* 9, 218), anfüllt. Vor der Analyse, während die Absorptionsapparate gewogen werden, erhitzt man die Kupferoxydschicht zum Glühen und leitet trockene Luft hindurch. Dann fügt man die Absorptionsapparate an und schiebt die im Schiffchen befindliche Substanz in das Verbrennungsrohr. Die Verbrennung wird in einem stetig unterhaltenen Luftstrome ausgeführt. Zuletzt leitet man Sauerstoff und dann wieder Luft durch. Das Rohr ist nun wieder zu einer Analyse völlig hergerichtet. Man nimmt das Schiffchen heraus und führt [illegible] Portion Substanz in das Verbrennungsrohr ein. Verbrennungen im Sauerstoff[illegible] Kupferoxyd: Glaser, *A. Spl.* 7, 215.

[illegible]lt die Sustanz, aufser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, noch andere [illegible]so erleidet das gewöhnliche Verfahren der Elementaranalyse einige Aenderungen. [illegible]ich Chlor, Brom oder Jod vorhanden, so können sehr leicht Antheile dieser [illegible] in das Chlorcalciumrohr und in den Kaliapparat gelangen. Man vermeidet [illegible]erquelle durch Einschieben einer Spirale aus Silberblech oder dickem Draht in [illegible]re Ende (in der Nähe des gewogenen Chlorcalciumrohres) der Verbrennungsröhre. [illegible]rspirale kann wiederholt benutzt werden; ist sie zu sehr mit Haloïdsilber be[illegible] glühe man sie im Wasserstoffstrome aus. (Viel weniger bequem ist es die Ab[illegible]des freien Chlors u. s. w. durch eine eingeschobene Kupferspirale oder Kupfer[illegible] bewirken. Man darf diese Spirale während der Verbrennung nicht zu heifs [illegible]a sonst Chlorkupfer u. s. w. in das Chlorcalciumrohr sublimirt).

[illegible]ält die Substanz Stickstoff (namentlich in der Form von NO oder NO_2), so treten bei der Verbrennung salpetrige Dämpfe auf, die zum Theil im Chlorcalciumrohr kondensirt, zum Theil von der Kalilauge absorbirt werden. Um dies zu vermeiden, schiebt man in das vordere Ende der Verbrennungsröhre Kupferspiralen oder Kupferblech ein und erhitzt dieses während der ganzen Verbrennung zum Glühen. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde zerlegt. Sehr wirksam ist zu diesem Zweck ein durch Glühen von körnigem Kupferoxyd im Wasserstoffstrome bereitetes Kupfer. Dasselbe hält aber hartnäckig Wasserstoff zurück und muss daher vor der Anwendung scharf erhitzt werden, sonst fällt die Wasserstoffbestimmung zu hoch aus. Siehe auch S. 7 (Verfahren von Kopfer).

Enthält die Substanz Schwefel (oder Selen, Tellur), so kann während der Analyse schweflige Säure in die Absorptionsapparate gelangen. Man verbrennt dann die Substanz nicht mit Kupferoxyd, sondern mit Bleichromat. Letzteres, in bekannter Weise durch Fällen von Bleizucker mit Kaliumdichromat bereitet, wird vorsichtig im hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse sofort in eine mit Wasser gefüllte Kupferschale ausgegossen. Das erstarrte Bleichromat ist nun sehr spröde geworden und lässt sich, nach dem Filtriren und Trocknen, leicht pulvern. Dem gepulverten Bleichromat mengt man $^1/_{10}$ seines Gewichtes geschmolzenes und gepulvertes Kaliumdichromat bei (Mayer, *A.* 95, 204). Von dieser Mischung bringt man zunächst etwas in das Verbrennungsrohr, führt dann die Substanz ein und füllt das Rohr mit dem Chromatgemisch an. Man klopft dann das Rohr etwas auf, um über dem Chromat eine Rinne zu bilden, durch welche die Verbrennungsprodukte entweichen können. Die Verbrennung wird wie gewöhnlich ausgeführt; aller Schwefel bleibt im Verbrennungsrohr als nicht flüchtiges Bleisulfat. Bei leichtflüchtigen, stickstoffhaltigen Schwefelverbindungen

tritt besonders leicht, während der Verbrennung, eine Bildung von SO_3 ein. Solche Körper sind deshalb möglichst langsam zu verbrennen (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 1577).

Die Verbrennungen mit Bleichromat erfolgen leicht und vollständig, auch besitzt dieser Körper vor dem Kupferoxyde den Vortheil nicht hygroskopisch zu sein. Die Wasserstoffbestimmungen fallen daher genau aus. Gegen das Ende der Verbrennung schmilzt das Bleichromat meist infolge der steigenden Hitze und greift dadurch das Glas so an, dass die Verbrennungsröhre beim Erkalten fast regelmäfsig springt. (Bei Anwendung von Kupferoxyd kann ein und dasselbe Verbrennungsrohr zu mehreren Analysen dienen). Um das gebrauchte Bleichromat wieder benutzen zu können, glüht man es im Sauerstoffstrome. Es geht dadurch wieder in $PbCrO_4$ über (RITTHAUSEN, *Fr.* 22, 108).

Stickstoff- und schwefelhaltige Substanzen kann man auch in der Art analysiren, dass man sie in einem beiderseitig offenen Rohre mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrennt. Nur füllt man das vordere Ende der Verbrennungsröhre — 5 cm weit — mit Bleisuperoxyd und lässt diesen Antheil der Röhre aus dem Verbrennungsofen hervorragen. Dieser Theil des Rohres wird während der Verbrennung durch ein Luftbad auf 180—200° erhitzt, damit sich daselbst kein Wasser kondensiren kann. Ist das Verbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so schreitet man zur Analyse und unterhält fortwährend einen Ueberschuss von Sauerstoff im Verbrennungsrohre. Dadurch werden alle Stickstoffoxyde in NO_2 verwandelt und vom Bleisuperoxyd zurückgehalten (KOPFER, *Fr.* 17, 1). Aber auch der Schwefel bleibt als Bleisulfat beim Bleisuperoxyd. Statt des Bleisuperoxyds empfiehlt PERKIN (*Fr.* 21, 273) gefälltes Mangansuperoxyd mit einer conc. Lösung von K_2CrO_4, dem $^1/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$ beigemengt ist, zu einer dicklichen Masse anzurühren, diese zu trocknen und zu glühen. Von diesem Gemisch bringt man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine 10—15 cm lange Schicht an und erhitzt dieselbe während der Verbrennung auf 200—250°. Die einmal gebrauchte Masse kann nach dem Ausglühen wiederholt benutzt werden.

Enthält die Substanz Alkalien oder Erden (namentlich Baryt oder Strontian), so bleibt bei der Verbrennung ein Theil des Kohlenstoffes im Rohr als Carbonat zurück. Man verfährt dann wie bei schwefelhaltigen Substanzen, d. h. man verbrennt mit dem Gemisch von 10 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumdichromat. Bei Glühhitze treibt die Chromsäure (im $K_2Cr_2O_7$) die Kohlensäure aus, und die Kohlenstoffbestimmungen fallen richtig aus. Man kann auch die Substanz innig mit Chromoxyd (erhalten durch Glühen von chromsaurem Quecksilberoxydul) mischen und mit CuO, im Sauerstoffstrome, verbrennen (H. SCHWARZ, PASTROVICH, *B.* 13, 1641).

Körper, die beim Anheizen verpuffen, können nicht im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt werden. Man verbrennt dieselben mit pulverigem Kupferoxyd (oder auch $PbCrO_4$). Nachdem etwas Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr eingeführt worden ist, schüttet man (aus einer gewogenen Röhre) die (feste) Substanz ein, füllt das Verbrennungsrohr mit pulverigem Kupferoxyd und mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde durch Umrühren mit einem Kupferdrahte, dessen Ende korkzieherartig gedreht ist, oder man mischt die Substanz mit dem Kupferoxyde in einer trockenen Porzellanreibschale und schüttet das Gemenge durch einen Kupfertrichter in das Verbrennungsrohr. Pistill und Reibschale werden mit Kupferoxyd nachgespült. Sehr explosive Substanzen (z. B. Nitroglycerin) lassen sich nur durch Verbrennen in einer luftleeren Röhre gefahrlos analysiren (s. gleichzeitige Bestimmung von Kohlen-, Wasser- und Stickstoff S. 9).

Sehr schwer verbrennliche Körper (namentlich stickstoff-, schwefel- und chlorhaltige) verbrennt man am besten im offenen Rohre im Sauerstoffstrome. Man verfährt wie bei der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen angegeben (nach KOPFER, s. oben). Zweckmäfsig ist es dabei, die Substanz im Schiffchen mit gepulvertem Bleichromat zu überstreuen (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 80).

Ein anderes Princip der organischen Analyse beruht auf der Verbrennung der Substanz (es genügen 10—12 mg) mit einer gewogenen Menge (60—70 mg) Kaliumchlorat in einer luftleer gepumpten Röhre (SCHULZE, *Fr.* 5, 269). Letztere wird in eine eiserne Röhre gelegt, die man zwanzig Minuten lang zum schwachen Glühen erhitzt. Dann öffnet man das Verbrennungsrohr unter Quecksilber, führt die Verbrennungsprodukte in ein getheiltes Rohr über, misst das Gesammtgasvolumen und bestimmt hierauf die Kohlensäure durch Absorption mit Kali. Aus dem Gewicht des Kaliumchlorates berechnet sich die Menge des angewandten Sauerstoffes, und da 1 Vol. Kohlensäure auch 1 Vol. Sauerstoff enthält, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge Sauerstoff, welche zum Verbrennen des Wasserstoffes in der Substanz verbraucht wurde. Man bestimmt also durch diese Art der Verbrennung den Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz. Enthält letztere noch Stickstoff, und ist man gewiss, dass am Ende der Verbrennung aller Stick-

stoff frei (und nicht an Sauerstoff gebunden) in der Röhre vorhanden ist, so braucht man nur nach Absorption der Kohlensäure, auch noch den Sauerstoff (etwa durch pyrogallussaures Alkali) zu absorbiren, um als Rest den Stickstoff zu erhalten. Dann hätte man in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

Etwas abweichend verfährt FRERICHS (*B.* 10, 26). Er erhitzt die Substanz (höchstens 0,1 g) mit einer gewogenen Menge (4—5 g) Quecksilberoxyd in einer luftleer gepumpten Röhre einige Stunden lang zur schwachen Rothgluth. Dann verbindet er das Verbrennungsrohr mit einem (gewogenen) Phosphorsäurerohr und führt vermittelst einer Quecksilberpumpe die Verbrennungsgase (CO_2, H_2O und N) in ein Eudiometer über. Das Wasser bleibt im Phosphorsäurerohr und wird gewogen. Die Kohlensäure absorbirt man durch Kali und erhält als Rückstand den Stickstoff. Das Verbrennungsrohr wird endlich stark geglüht und aller Sauerstoff mit der Quecksilberpumpe in das getheilte Rohr übergeführt und gemessen. Es soll auf diese Weise möglich sein, in einer Analyse vier Elemente (C, H, N und O) zu bestimmen.

Bestimmung des Stickstoffes. 1. Volumetrische (absolute) Bestimmung nach DUMAS (*A. ch.* [2] 53, 171). Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd, wobei die Verbrennungsprodukte über Kalilauge aufgefangen werden. Hier wird die Kohlensäure verschluckt, und es bleibt nur Stickstoff übrig. Vorher muss natürlich alle Luft aus dem Verbrennungsrohr entfernt werden.

In ein etwa 70 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr (Fig. 12) bringt man zunächst eine 12—15 cm lange Schicht von fein gepulvertem und scharf getrocknetem Magnesit $MgCO_3$ (oder auch $MnCO_3$) und darauf einen Propf von ausgeglühtem Asbest. Hierauf folgt eine 5 cm lange Schicht Kupferoxyd*, dann das innige Gemenge der Substanz mit pulverigem Kupferoxyd, hierauf wieder Kupferoxyd und endlich eine etwa 20 cm lange Schicht von reinem, metallischem Kupfer (am besten durch Wasserstoff reducirtes körniges Kupferoxyd oder oxydirte und dann reducirte Drehspäne u. s. w.).

Man erhitzt anfangs nur den Magnesit und fängt von Zeit zu Zeit Proben des entweichenden Gases in einer Proberöhre über Quecksilber auf. Wird durch, in das Proberohr eingeführte, Kalilauge alles Gas absorbirt, so ist alle Luft aus dem Apparate verdrängt, und man schreitet zur Verbrennung. Zu diesem Zwecke lässt man den Magnesit langsam erkalten und erhitzt sofort die Kupferoxydschichten b und d, sowie das Kupfer e. Nun wird auch das Gemenge von Substanz und Kupferoxyd, von d nach c schreitend, erhitzt.

Fig. 12.

Die entweichenden Gase fängt man in einer getheilten und mit Quecksilber gefüllten Röhre, in welche man zuvor etwa 25 ccm Kalilauge (1 Thl. KHO, 2 Thl. H_2O) gebracht hat, auf. Das getheilte Rohr steht in einer mit Quecksilber gefüllten Porzellanschale oder Mörser. Ist die Verbrennung beendet, so erhitzt man wiederum den Magnesit zum Glühen und treibt durch die entwickelte Kohlensäure den Rest von Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr in das getheilte Rohr. Nach einigem Stehen und wiederholtem Schütteln (um die Absorption der letzten Spuren CO_2 zu beschleunigen) hebt man das getheilte Rohr aus dem Quecksilber heraus und taucht es in einen grofsen, mit Wasser gefüllten Cylinder. Dadurch fliefst natürlich sofort alles Quecksilber aus der Röhre, und auch die Kalilauge wird rasch durch Wasser ersetzt. Man taucht die getheilte Röhre so tief in den Cylinder, dass das Wasser in der Röhre und aufserhalb derselben auf gleicher Höhe steht, liest das Gasvolumen ab und notirt zugleich die Temperatur des Gases (d. h. des Wassers im Cylinder) und den Barometerstand.

* Man verwende kein durch Glühen von Kupfernitrat bereitetes Kupferoxyd, sondern stelle dieses durch Glühen von Kupferdraht im Luftstrome dar.

Das Gewicht des erhaltenen Stickstoffes ergiebt sich aus der Formel:

$$p = \frac{v \,.\, (B - w) \,.\, 0{,}001\,256}{(1 + 0{,}00366 \,.\, t) \,.\, 760}$$

wo v = das abgelesene Volumen des Stickstoffes bedeutet,
B = der Barometerstand,
w = die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t,
0,001256 = das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0° und 760 mg.

In dieser Formel ist:

$$\frac{0{,}001256}{(1 + 0{,}00\,366 \,.\, t) \,.\, 760}$$

ein nur von der Temperatur abhängiger Ausdruck. Um die Berechnung der Resultate zu vereinfachen, hat daher BROWN (*Z.* 1865, 690) eine Tabelle geliefert, welche die Werthe dieses Ausdruckes für verschiedene Temperaturen enthält. Noch zweckmäfsiger sind die „Rechentafeln" von KOHLMANN und FRERICHS (Leipzig, 1882, S. 207), welche sofort das Gewicht von 1 ccm feuchtem Stickstoff bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenem Druck angeben.

Die Stickstoffbestimmungen nach DUMAS fallen meist um $^1/_4$—$^1/_2$ % zu hoch aus, weil es nicht gelingt, alle Luft durch die Kohlensäure zu verdrängen, das durch Wasserstoff reducirte Kupfer hartnäckig Wasserstoff zurückhält, und dem Stickstoff zuweilen etwas Stickoxyd beigemengt ist. Der durch das Stickoxyd bewirkte Fehler lässt sich eliminiren (FRANKLAND, ARMSTRONG, *Fr.* 8, 490 und THUDICHUM, WANKLYN, *Fr.* 9, 270).

Statt Magnesit wenden THUDICHUM und WANKLYN ein Gemenge von scharf getrockneter (resp. geschmolzener und gepulverter) Soda und Kaliumdichromat an. Dieses Gemisch entwickelt beim Glühen sehr reine Kohlensäure, und es soll damit gelingen, alle Luft zu verdrängen. Oder man leitet durch das Rohr CO_2, erhalten durch Uebergiefsen von gewaschener und getrockneter Kreide mit Vitriolöl (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 1, 92). KREUSLER (*Fr.* 12, 357) erhielt bei den Stickstoffbestimmungen nach DUMAS ein Plus von 0,65 ccm Luft bei 16,6° und 752 mm. ABESSER (*Fr.* 12, 448) beobachtete den konstanten Fehler zu 0,9 ccm Luft bei 0° und 760 mm. BERNTHSEN (*Fr.* 21, 63) empfiehlt den zur Entwickelung von CO_2 benutzten Marmor mit Wasser ganz zu bedecken und dann durch die Wasserstrahlpumpe zu evakuiren. Dadurch entweicht alle am Marmor haftende Luft, welche die gewöhnliche Ursache des Stickstoffüberschusses bei der Bestimmung nach DUMAS ist. Eingehend berichtet KREUSLER (*Fr.* 21, 93) über die Fehlerquellen bei dem Verfahren von DUMAS. Er empfiehlt, die Substanz mit Kupferoxyd-Asbest zu verbrennen. Weit rascher und vollständiger erfolgt die Entfernung der Luft aus dem Verbrennungsrohr unter Anwendung der Quecksilberpumpe (FRANKLAND, *Fr.* 8, 489; GIBBS, *Fr.* 11, 206). Der in der Röhre verbleibende Stickstoff wird am Ende der Verbrennung ebenfalls durch die Quecksilberpumpe in das Sammelrohr übergeführt. Apparat mit Pumpe zur Stickstoffbestimmung: GLADDING, *Am.* 4, 42. Verfahren von JOHNSON und JENKINS: *Fr.* 21, 274. Sehr empfehlenswerth ist auch das von HEMPEL (*Fr.* 17, 409) ausgearbeitete Verfahren, welches eine gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gestattet.

Eine enge Verbrennungsröhre (Fig. 13) wird zunächst bei g zu einem Röhrchen ausgezogen und nach dem Reinigen und Trocknen bei g durch einen Pfropf aus langfaserigem Asbest verschlossen. Von g bis h folgt eine 5—8 cm lange Schicht Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von grobkörnigem, gesiebtem Kupferoxyd mit Wasserstoff, den man durch Kaliumhypermanganatlösung streichen lässt). Dann kommt Kupferoxyd (h—i), hierauf das Gemisch von Kupferoxyd und Substanz (i—k), wieder Kupferoxyd (k—l), bei l ein Asbestpfropf und endlich ein Platinschiffchen mit 0,5 g vorher geschmolzenen Kaliumchlorats. Das Verbrennungsrohr wird nun bei m bajonnetförmig ausgezogen und zugeschmolzen. Das Ende g der Verbrennungsröhre verbindet man mit dem U-förmigen Chlorcalciumrohr a (Fig. 14), in dessen Kugelansatze sich einige Tropfen Quecksilber befinden. Zur Absorption der Kohlensäure dient das mit Natronkalk gefüllte U-Rohr b (Fig. 14), welches mit einer TÖPLER'schen Quecksilberpumpe verbunden wird.

Fig. 13.

Fig. 14.

Vor Beginn der Verbrennung legt man das Chlorcalciumrohr horizontal, damit das Quecksilber in die Kugeln fliefst, und pumpt den Apparat leer. Hierauf wird das Kaliumchlorat erhitzt, und wenn dessen Zersetzung beendet ist, das Rohr wieder leer gepumpt. Nun stellt man das Chlorcalciumrohr senkrecht und schreitet zur Verbrennung, nach deren Beendigung aller Stickstoff aus dem Verbrennungsrohr gepumpt und in ein getheiltes Rohr übergeführt wird. Dann verbindet man das Ende m der Verbrennungsröhre mit dem Sauerstoffgasometer, leitet reinen Sauerstoff in das Rohr und verdrängt endlich den in den Apparaten befindlichen Sauerstoff durch Luft. Die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 werden abgenommen und gewogen.

Man hat es nach HEMPEL's Verfahren in seiner Gewalt, die Verbrennung unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck auszuführen, und kann daher auch explosive Stoffe (Nitroglycerin u. s. w.) gefahrlos analysiren. Man führt in letzterem Falle die Verbrennung im luftverdünnten Raume aus. Unbedingt erforderlich ist es, ein gasfreies Kupfer anzuwenden. Nach HEMPEL soll man über das frisch reducirte, noch glühende Kupfer (bei 15 cm langer Schicht) 1—1½ l trockene Luft leiten und dasselbe im langsamen Luftstrome erkalten lassen. Nach den von mir ausgeführten Analysen fiel der Stickstoffgehalt stets etwas zu hoch aus. Genaue Zahlen erhielt ich, als ich die Röhre mit dem reducirten Kupfer mit der TÖPLER'schen Pumpe verband und das Kupfer im Vakuum durchglühte und im Vakuum erkalten liefs [BEILSTEIN]). Sehr bequem ist die Bestimmung des Stickstoffes nach DUMAS ohne Anwendung von Quecksilber. Man braucht dazu den Apparat von ZULKOWSKY (*A.* 182, 296; *B.* 13, 1096), der aus zwei durch einen Kautschukschlauch miteinander verbundenen Röhren besteht, von denen die eine A, (Fig. 16) graduirt ist. Jede Röhre enthält eine durch einen Quetschhahn verschliefsbare Abflussröhre. Die Röhre A wird mit dem Verbrennungsrohr verbunden, dazwischen aber ein etwas Quecksilber enthaltendes Kugelrohr eingeschaltet. Die Verbrennungsröhre wird in bekannter Weise mit Magnesit, Kupferoxyd, Substanz, Kupfer etc. beschickt und mit A verbunden. Dann kehrt man A nach unten (s. Fig. 17) giefst Kalilauge bis nach c_1 und erhitzt den Magnesit. Hierbei ist natürlich der Quetschhahn c offen und c_1 geschlossen. Von Zeit zu Zeit stellt man A aufrecht und prüft, ob das entwickelte Gas vollständig von der Kalilauge absorbirt wird. Ist letzteres der Fall, so schreitet man zur Verbrennung und treibt am Schlusse allen Stickstoff, durch erneutes Erhitzen des Magnesites, in das getheilte Rohr A. Nun schliefst man den Quetschhahn c, entfernt den Apparat vom Verbrennungsrohr, lässt ihn eine konstante Temperatur annehmen und bringt, durch Oeffnen des Quetschhahnes c_1 oder durch Eingiefsen von Kalilauge in B, die Lauge in beiden Röhren auf das gleiche Niveau. Das Volumen des Stickstoffes wird unmittelbar abgelesen.* Sehr geeignet zum Auf-

Fig. 15.

* Apparat von GROVES, *B.* 13, 1341.

fangen und Messen des Stickstoffes ist der Apparat von H. SCHWARZ (*B.* 13, 772). Auf der Holzplatte A (Fig. 15) befindet sich ein vertikaler Ständer B, an welchem der aus drei parallelen Röhren a, b, c bestehende Apparat befestigt ist. Das Rohr a ist eng, dickwandig und mündet in den Becher d, der bis zur halben Höhe mit Quecksilber gefüllt wird. Das Rohr b fast etwa 80 ccm und ist in $^1/_2$ ccm getheilt. Die Biegung, welche b mit c verbindet, ist etwas geneigt, damit nicht Luftblasen aus b nach c gelangen können. Das Rohr a wird durch einen langen Kautschukschlauch mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Der Apparat wird von c aus mit Kalilauge gefüllt, wobei natürlich der Hahn g zu schliefsen und Hahn e zu öffnen ist.

Apparat von ILINSKY: *B.* 17, 1348.

2. **Bestimmung des Stickstoffes als Ammoniak.** a. Verfahren von WILL und VARRENTRAPP, (*A.* 39, 257). Nach WÖHLER's Beobachtung (*A.* 39, 264) entwickeln viele organische Stickstoffverbindungen, beim Glühen mit Natronkalk, ihren sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak. Letzteres wird in einer Säure aufgefangen und volumetrisch oder dem Gewichte nach bestimmt.

Diejenigen Körper, welche den Stickstoff zum Theil an Sauerstoff gebunden enthalten (Nitroso-, Nitrokörper, ebenso Azo- und Diazoverbindungen), entwickeln beim Glühen mit Natronkalk entweder gar kein Ammoniak, oder der Stickstoff tritt nur zum Theil in dieser Form auf. Wieder andere Stickstoffkörper entlassen bei dieser Reaktion ihren Stickstoff in der Form von Basen; Indigo z. B. giebt beim Glühen mit Natronkalk Anilin.

Fig. 16.

Fig. 17.

Das WILL-VARRENTRAPP'sche Verfahren ist daher nicht allgemein anwendbar. Es ist aber bequem, rasch ausführbar und dient jetzt meist zur Bestimmung des Stickstoffes in Albuminaten bei physiologischen und agrikulturchemischen Analysen.

Unbedingt erforderlich ist ein aus salpeterfreiem Aetznatron bereiteter Natronkalk, weil Nitrate und Nitrite bei Gegenwart von organischen Substanzen mit Natronkalk Ammoniak entwickeln (SCHULZE, KREUSLER, *Fr.* 12, 362). Man stellt sich deshalb aus krystallisirter Soda reines Aetznatron dar und giebt auf einen Theil gelöstes Aetznatron (NaOH) zwei Theile CaO. Die Masse wird verdampft, geglüht und der Rückstand gepulvert und gesiebt. Man überzeugt sich, dass beim Glühen des Natronkalkes mit Zucker kein Ammoniak auftritt.

Die Stickstoffbestimmung wird nach MAKRIS (*A.* 184, 371) folgendermafsen ausgeführt. In ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr von 60 cm Länge bringt man 0,3 g Zucker und mischt diesen mit etwa 6 g Natronkalkpulver. Dann folgt eine 12 cm lange Schicht von gekörntem Natronkalk, hierauf 3 cm lang gepulverter Natronkalk, dann die Mischung der Substanz (0,2 g) mit 0,3 g Zucker und Natronkalkpulver und zuletzt wieder gekörnter Natronkalk. Man legt nun einen Asbestpfropfen vor und verbindet das Rohr mit einem Absorptionsgefäfs (Fig. 18), das titrirte Säure (H_2SO_4, HCl) enthält. Zunächst erhitzt man den Natronkalk am vorderen Ende der Röhre zum Dunkelrothglühen, sodann den Natronkalk vor der Substanz und dann die Substanz. Hört die Gasentwickelung auf, so erhitzt man die Mischung von Zucker und Natronkalk, wodurch aufs neue Gase entwickelt werden, welche alles Ammoniak in das Absorptionsgefäfs treiben. Man beendet die Analyse durch Titriren der vorgelegten Säure mit Normal-

alkali, unter Zusatz von Lackmustinktur. Die Resultate fallen genau aus, wenn man die Röhre nicht zum hellen Rothglühen erhitzt, wodurch etwas Ammoniak zerlegt wird. Früher entfernte man das im Rohr verbliebene Ammoniak durch Hindurchleiten von Luft. Hierdurch verbrennt aber ein Theil des Ammoniaks.

Zuweilen treten beim Glühen der Substanz mit Natronkalk so viel brenzliche Produkte auf, dass eine Titration, unter Zusatz von Lackmustinktur, unmöglich ist. Man benutzt dann zum Titriren schwache Barytlösung und prüft die Reaktion der Flüssigkeit durch empfindliches Lackmuspapier. Oder man benutzt als Indikator Fluoresceïn (KRÜGER, *B.* 9, 1572), weil hierbei der Neutralisationspunkt nicht durch einen Farbenübergang erkannt wird, sondern durch das Verschwinden der Fluorescenz. Freie Säuren vernichten die Fluorescenz des Fluoresceïns, Alkalien stellen sie jedoch wieder her.

Fig. 18.

Fig. 19.

Nach dem ursprünglichen Verfahren von WILL und VARRENTRAPP wird das gebildete Ammonik in verdünnter Salzsäure aufgefangen und durch Fällen mit Platinchlorid als Platinsalmiak bestimmt. Zur Aufnahme der Salzsäure dient der Apparat Fig. 19.

b. Verfahren von KJELDAHL (*Fr.* 22, 370). Die Substanz wird zwei Stunden lang mit 10 ccm Vitriolöl bis fast zum Sieden erhitzt und dann in die heifse Flüssigkeit fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Antheilen eingestreut, bis die Flüssigkeit dunkelgrün wird. Hierauf verdünnt man mit Wasser, giebt 40 ccm Natronlauge (vom spec. Gew. = 1,3) und etwas Zinkspäne (um das Stofsen zu vermeiden) hinzu, kocht und fängt das entwickelte NH_3 in titrirter Säure auf. Manche organische Verbindungen (z. B. einige Alkaloïde) entwickeln bei dieser Reaktion aber nur einen Theil ihres Stickstoffes als NH_3.

Bestimmung des Sauerstoffes. Der Sauerstoff wird meist aus dem Verlust bei der Analyse berechnet. Enthält ein Körper viele Elemente, deren Bestimmung jedesmal einen Fehler einschliefst, so bleibt für den Sauerstoff gewöhnlich ein Procentgehalt übrig, der sich oft weit von der berechneten Zahl entfernt. Eine handliche Methode zur direkten Bestimmung des Sauerstoffes wäre daher sehr erwünscht. Bei natürlich vorkommenden, komplicirt zusammengesetzten Körpern könnte man dadurch viel rascher zur Ermittelung der wahren Zusammensetzung gelangen, als durch das blofse Bestimmen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Es lassen sich verschiedene Formeln berechnen, welche den Analysen gleich gut entsprechen, da sich erhebliche Differenzen in den Formeln meist nur für den Sauerstoff ergeben. Würde nun dieses Element mit bestimmt worden sein, so hätte man die Wahl zwischen einer sehr viel beschränkteren Zahl von Formeln.

Fig. 20.

1. Verfahren von BAUMHAUER. Es ist dies bis jetzt das einfachste Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffes. Man verbrennt danach die Substanz mit Kupferoxyd in einem Strome von Stickstoff.

In ein 70—80 cm langes, beiderseits offenes Verbrennungsrohr (Fig. 20) bringt man eine 20 cm lange Schicht von Kupferspänen (z). Dann folgen 20 cm lang Porzellanstückchen (x), hierauf 25 cm lang körniges Kupferoxyd (c), 5 cm von letzterem entfernt befindet sich das Schiffchen e mit der Substanz, und 6—7 cm entfernt von e das Schiffchen a mit einer gewogenen Menge Silberjodat ($AgJO_3$). Das Ende g verbindet man mit den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, b wird mit dem Stickstoffgasometer verbunden.

Man leitet trocknen und reinen Stickstoff durch das Rohr, wägt die Absorptionsapparate, sobald sie mit Stickstoff gefüllt sind, und vollführt die Verbrennung unter fort-

währendem Durchleiten von Stickstoff. Zum Schluss wird das Silberjodat erhitzt und dadurch werden alle kohligen Antheile verbrannt, sowie das reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt. Der überflüssige Sauerstoff wird von der glühenden Kupferschicht z absorbirt. Die Absorptionsapparate werden gewogen und dadurch der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Substanz ermittelt. Hierauf fügt man in z ein gewogenes Chlorcalciumrohr ein, entfernt das Feuer vom ganzen Rohre, mit Ausnahme der Kupferschicht z, und leitet Wasserstoff durch das Rohr. Hierdurch wird der vom Kupfer aufgenommene Sauerstoff als Wasser in das Chlorcalciumrohr übergeführt und gewogen. Aus den erhaltenen Mengen Kohlensäure und Wasser berechnet man den darin enthaltenen Sauerstoff. Andererseits kannte man die Sauerstoffmenge im angewandten Silberjodat, und aus der Differenz beider Zahlen ergiebt sich der Sauerstoffgehalt der Substanz.

Indem BAUMHAUER die Absorptionsapparate für H_2O und CO_2 mit einem getheilten und theilweise mit Quecksilber gefüllten Rohre verband, vermochte er in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff zu bestimmen. Hierbei wurde nicht während der Verbrennung Stickstoff durch den Apparat geleitet, sondern der Apparat nur einmal mit Stickstoff gefüllt und dessen Volumen vor und nach der Verbrennung bestimmt.

2. Verfahren von LADENBURG (*A.* 135, 1). Die Substanz wird mit koncentrirter Schwefelsäure und einer gewogenen Menge Silberjodat im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Nach beendeter Reaktion wägt man das ganze Rohr, lässt die Spitze in der Flamme sich aufblasen, pumpt die Röhre leer und wägt abermals. Die Differenz giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure (A). Nun wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, Jodkalium zugegeben und dadurch die überschüssige Jodsäure zerlegt. Es scheidet sich Jod aus, das man in bekannter Weise titrirt. Man erfährt dadurch, wie viel Sauerstoff (O) zur Verbrennung der Substanz (S) erforderlich war.

3. Verfahren von STROMEYER (*A.* 117, 247). Man mischt die Substanz (etwa 0,2 g) mit einem Gemenge von 2 Thln. Kupferoxyd (etwa 3 g) und 1 Thl. Soda (1,5 g), bringt das Gemenge in ein an einem Ende zugeschmolzenes Rohr und fügt noch (3 g) gekörntes Kupferoxyd hinzu. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes mit einer fein ausgezogenen, offenen Glasröhre und erhitzt sie wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn die ganze Röhre glüht, schmilzt man das ausgezogene Röhrchen zu, lässt erkalten und bringt den ganzen Röhreninhalt in eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (mit 8 % Eisenoxyd). Das gebildete Eisenoxydul wird mit Chamäleonlösung titrirt und dadurch der zur Oxydation der Substanz erforderliche Sauerstoff bestimmt. Es ist gleichgültig ob bei der Verbrennung das Kupferoxyd zu Kupfer oder blofs zu Kupferoxydul reducirt worden ist.

$$\text{I.}\quad Cu + Fe_2(SO_4)_3 = CuSO_4 + 2FeSO_4.$$
$$\text{II.}\quad Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Jedesmal entsprechen $2FeSO_4$, resp. $2FeO$ einem Atom Sauerstoff.

Durch eine besondere Analyse bestimmt man die bei der Verbrennung der Substanz gebildeten Mengen Wasser und Kohlensäure, addirt die darin enthaltenen Mengen Sauerstoff und zieht für je zwei Atome Eisenoxydul ein Atom Sauerstoff ab. Die Differenz ergiebt die in der Substanz enthaltene Menge Sauerstoff.

4. Verfahren von A. MITSCHERLICH zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor (*Fr.* 15, 371). — Die Substanz wird mit Quecksilberoxyd verbrannt und Kohlensäure und Wasser wie gewöhnlich bestimmt. Dann wägt man das reducirte Quecksilber und erfährt dadurch die zur Verbrennung der Substanz erforderliche Menge Sauerstoff. Chlor, Brom, Schwefel und Phosphor bleiben in der Verbrennungsröhre in der Form von $HgCl_2$, Quecksilbersulfat, Metaphosphat etc. und werden besonders bestimmt. Der Stickstoff entweicht als solcher und in der Form von Stickoxyd. Der Stickstoff wird dem Volumen nach bestimmt. Das Stickoxyd wird in einem Kaliapparate, der mit einer Lösung von CrO_3 in Schwefelsäure gefüllt ist, aufgefangen und gewogen.

5. CARIUS' Verfahren zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen. Ehe wir die zur Bestimmung der Haloïde etc. anwendbaren Methoden beschreiben, sei es gestattet, eine Methode von allgemeinster Anwendbarkeit voranzustellen. Dieselbe ist rasch und leicht ausführbar, erfordert ein Minimum an Reagenzien und giebt sehr scharfe Resultate (CARIUS, *B.* 3, 697 und *A.* 136, 129).

Das Verfahren von CARIUS beruht auf der Oxydation der organischen Substanzen durch koncentrirte Salpetersäure. Man wendet eine chlor- und schwefelsäurefreie Säure vom spec. Gew. = 1,5 an, wie man sie durch gelindes Erwärmen im offenen Kolben von rother, rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) erhält. Man wendet anderthalb bis zweimal mehr Säure an, als zur völligen Verbrennung der Substanz nöthig ist, unter der

Voraussetzung, dass jedes Molekül Salpetersäure nur 1 Atom Sauerstoff abgiebt (auf 0,2—0,3 g Substanz genügen 2—4 g Säure). Die Substanz und die Säure kommen in ein Rohr aus Kaliglas, das einen inneren Durchmesser von 13—14 mm und eine Wandstärke von 1,5—2 mm besitzt. Der Rauminhalt der Röhre beträgt 45—50 ccm. Die Substanz wägt man in einem offenen Röhrchen ab. Ist dieselbe flüchtig und muss daher im zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen werden, so verwende man Röhrchen aus böhmischem Glase (TOLLENS, *A.* 159, 95), weil man in diesem Falle gezwungen ist, den im Rohr gebildeten Niederschlag (AgCl u. s. w.) mit den Glasstücken zu wägen und die Röhrchen aus gewöhnlichem Glase, durch das Erhitzen mit der Säure, erheblich an Gewicht verlieren. Nach dem Füllen wird die Röhre zu einer kapillaren Spitze ausgezogen und zugeschmolzen. Bei Körpern der Fettsäurereihe genügt ein Erhitzen auf 150—200°; aromatische Verbindungen müssen auf 250—260° und Sulfonsäuren stets auf 260—300° erhitzt werden. Die Dauer der Erhitzung beträgt $1^1/_2$ Stunden. Entwickelt sich sehr viel Kohlensäure bei der Oxydation, so erhitze man bei niederer Temperatur und lasse, nach dem Erkalten, die Spitze der Röhre sich in der Flamme aufblasen. Sind die Gase ausgetreten, so schmilzt man die Röhre zu und erhitzt nun stärker. Beim erneuten Oeffnen überzeugt man sich, ob wieder Gase gebildet worden sind. Man kann auf diese Weise sehr leicht prüfen, ob die Oxydation der Substanz eine vollständige ist. Nach beendetem Erhitzen wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt und die gebildeten Oxydationsprodukte (H_2SO_4 etc.) in bekannter Weise bestimmt. Handelt es sich um die Bestimmung von Cl, Br oder J, so giebt man in die Röhre gleich etwas mehr als die theoretische Menge festes Silbernitrat. Nach dem Verdünnen des Röhreninhaltes mit Wasser wird das gebildete AgCl etc. abfiltrirt.

Fig. 21.

Bestimmung des Schwefels. 1. Nach CARIUS. Die Oxydation der Substanz wird in oben beschriebener Weise mit Salpetersäure vorgenommen. Den Röhreninhalt verdunstet man, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt mit Chlorbaryum.

2. Verfahren von SAUER (*Fr.* 12, 32 u. 178). Nach SAUER verbrennt man die Substanz im Sauerstoffstrome und fängt die gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf.

Man benutzt ein 85 cm langes Verbrennungsrohr (Fig. 21) das bei b bis zu 5 mm eingeengt ist. Die Substanz kommt in das Porzellanschiffchen d. Der Raum von d bis b wird mit geglühtem Asbest angefüllt (FRESENIUS). In die Vorlage y kommt bromhaltige Salzsäure; sie steht mit einer zweiten Vorlage in Verbindung, in welcher sich sehr verdünnte Salzsäure befindet.

Man beginnt damit die Stelle b stark zu erhitzen, dann leitet man durch x langsam Sauerstoff in die Röhre und durch z sehr langsam Luft und erhitzt die Substanz sehr allmählich. Die Röhre erhitzt man von a nach b fortschreitend und leitet zuletzt durch z Sauerstoff.

Im vorderen Ende (bei c) der Röhre kondensirt sich zuweilen Schwefelsäure (MUCK, *Fr.* 14, 16), und es empfiehlt sich daher, die Verbrennungsröhre mit Wasser auszuspülen und das Spülwasser in die Vorlage zu gieſsen. Modifikation des SAUER'schen Verfahrens: MIXTER, *Fr.* 22, 581.

3. Verfahren von CLAËSSON (*Fr.* 22, 179). Das eine Ende eines Verbrennungsrohres wird zu einem 20 cm langem und $^1/_2$ cm dickem Rohre ausgezogen und das ausgezogene Rohr stumpfwinkelig umgebogen. Nächst der Biegung bringt man in das Verbrennungsrohr eine aus Plantindrahtnetz angefertigte 7 cm lange Platinrolle und 10 cm davon entfernt ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure. 10 cm vom Schiffchen kommt eine zweite Platinrolle und 5 cm weiter noch eine dritte Rolle. Unmittelbar hinter diese kommt das Schiffchen (oder eine Kugel) mit der Substanz und endlich eine vierte Platinrolle. Das offene Ende der Verbrennungsröhre verbindet man durch ein Gabelrohr mit einem Zuleitungsrohre von Sauerstoff und einem solchen für Stickoxyd (erzeugt in einem KIPP'schen Apparate aus Kupfer und roher Salpetersäure). Das nach abwärts gerichtete, ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre lässt man in ein Kölbchen mit Wasser eintauchen. Nun leitet man durch das Rohr einen mäſsigen Strom gleicher Mengen Sauerstoff und Stickoxyd und erhitzt die Platinrollen vor und hinter der Salpetersäure zum gelinden Glühen. Dann wird auch die Rolle vor der Substanz erhitzt und die Verbrennung wie bei einer Elementaranalyse vorgenommen. Zum Schluss erhitzt man so stark,

dass alle Salpetersäure und die gebildete Schwefelsäure in die Vorlage überdestilliren und leitet blofs Sauerstoff hindurch, bis das Innere der Röhne farblos geworden ist. Die in der Vorlage enthaltene Flüssigkeit wird verdunstet und die zurückbleibende Schwefelsäure mit Halbnormalalkali titrirt, oder man bestimmt sie als $BaSO_4$.

4. Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Chlor, Schwefel, Phosphor, Arsen etc. von BRÜGELMANN (*Fr.* 15, 1; 16, 1). Nach diesem Verfahren wird die Substanz ebenfalls im Luftstrome verbrannt, die schweflige Säure aber in Aetzkalk oder Natronkalk aufgefangen.

Fig. 22.

Man benutzt ein etwa 50 cm langes, 12 mm weites Verbrennungsrohr, in das man bei a — 2 cm vom Ende entfernt — ein zusammengebogenes Platinblech einschiebt (Fig. 22). Von a bis b folgt eine 10 cm lange Schicht gekörnten Aetzkalkes. Der übrige Theil der Röhre wird vom Kalk sorgfältig gereinigt. Auf die Kalkschicht kommt eine 5 cm lange Schicht Glasstücke (b—c), dann 15—20 cm lang Asbest (c—d) und hierauf die Substanz (e). Die letzten 10—15 cm der Röhre bleiben leer.

Nun leitet man bei f Sauerstoff (100 ccm in der Minute) durch das Rohr, erhitzt erst die Kalkschicht bei a zum Glühen und rückt mit dem Erhitzen von a nach c hin fort. Dann wird die Substanz erhitzt und schliefslich das ganze Rohr von f nach e fortschreitend. Entwickeln sich beim Erhitzen der Substanz leicht entzündliche oder explosive Dämpfe, so leitet man anfangs Luft durch das Rohr (*Fr.* 16, 2). Der Röhreninhalt wird in Salzsäure gelöst und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Sind gleichzeitig Chlor und Phosphor vorhanden, so fällt man zuerst das Chlor, dann die Schwefelsäure und zuletzt die Phosphorsäure.

Den zur Analyse erforderlichen reinen Aetzkalk bereitet man durch Glühen von Calciumnitrat (*Fr.* 15, 5 und 185) (s. unten Bestimmung von Chlor, Brom, Jod).

Bei der Bestimmung von Brom und Jod benutzt man nicht Aetzkalk, sondern Natronkalk, gebildet durch Vermischen von 1 Thl. Natron mit 4 Thln. Kalk. H. SCHWARZ (*Fr.* 22, 268) verfährt ähnlich wie BRÜGELMANN, nur bringt er bei f (Fig. 22) erst eine Schicht platinirten Asbest (KOPFER, *Fr.* 17, 1) und dann das Schiffchen mit der Substanz. Hierauf folgt ein leerer Raum, dann eine 15 cm. lange Schicht Platinasbest und endlich ein langes und ein kurzes Schiffchen mit Na_2CO_3.

Verfahren bei der Analyse flüssiger, flüchtiger Körper: *Fr.* 15, 17.

Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen. Dieselbe geschieht ganz wie die Bestimmung des Schwefels. Die gebildete Phosphorsäure wird mit Magnesiasolution, Uranacetat oder Molybdänlösung gefällt.

Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. 1. Nach CARIUS (s. S. 13). Bei wenig flüchtigen Körpern wägt man die Substanz in dickwandigen, offenen Röhrchen ab, die nach beendeter Oxydation leicht herausgenommen werden können. Leichtflüchtige Substanzen bringt man in, durch Glasstöpsel verschliefsbare, Glasröhrchen (Fig. 23). Bei Jodbestimmungen muss das ausgeschiedene Jodsilber wiederholt mit Wasser ausgekocht werden, da es hartnäckig Silbernitrat zurückhält.

2. Durch Glühen mit Aetzkalk in einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre. [MULDER, HAMBURGER (*R.* 1, 156) empfehlen, den Aetzkalk durch Glühen von gefälltem Calciumcarbonat im Wasserstoffstrome zu bereiten.] Der Röhreninhalt wird in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Haloïd durch Silberlösung gefällt. Bei Jodbestimmungen bildet sich in diesem Falle leicht etwas Jodsäure, und man setzt daher der Lösung erst etwas schweflige Säure hinzu und dann das Silbernitrat.

3. Nach BRÜGELMANN durch Glühen der Substanz im Sauerstoffstrome und Auffangen der Haloïde in Natronkalk (s. oben). Auch hier ist natürlich bei Jodbestimmungen der Lösung des Natronkalkes erst etwas schweflige Säure zuzusetzen.

Fig. 23.

4. Nach E. KOPP (*B.* 8, 769) und KLOBUKOWSKI (*B.* 10, 290). In eine 60 cm lange Röhre von 5—6 cm innerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke, die an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man die Mischung der Substanz mit geglühtem Eisenoxyd. Die Mischung wird im Porzellanmörser vorgenommen und mit Eisenoxyd nachgespült. Die Länge der Eisenoxydschicht betrage 20—25 cm. Dann folgen 20—25 cm Spiralen von dünnem Klaviersaitendraht und endlich poröse Krusten von entwässerten Sodakrystallen.

Erst werden die Eisenspiralen zum Glühen erhitzt, dann das Gemisch von Eisenoxyd und Substanz von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende. Die noch heiſse Röhre senkt man in einen Cylinder mit Wasser, erhitzt $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade, filtrirt und fällt, nach dem Ansäuern, mit Silbernitrat.

5. Durch Glühen mit einem Gemenge von 1 Thl. Soda und 2 Thln. Salpeter (Volhard, *A.* 190, 40). In ein 20 cm langes Rohr, das an einem Ende zugeschmolzen ist, bringt man eine 3 cm lange Schicht des vollkommen wasserfreien Gemisches, dann führt man die Substanz ein, spült mit Salzgemisch nach (mengt — bei fester Substanz — mit dem Mischdraht) und füllt die Röhre zu $^2/_3$ mit Salpeter. Das Rohr wird schräg gelegt (unter einem Winkel von 30°), erst der Salpeter erhitzt und dann die Röhre fortschreitend vom offenen zum geschlossenen Ende hin. — Schwer flüchtige Körper erhitzt man mit dem Gemisch im Porzellantiegel.

6. Nach Kekulé (*A.* Spl. 1, 340). In vielen organischen Substitutionsprodukten (namentlich substituirten Säuren) lässt sich das Haloïd sehr einfach durch anhaltendes Behandeln der Substanz mit Wasser und Natriumamalgam, als Haloïdnatrium, in Lösung bringen und dann durch Silberlösung fällen.

7. Verfahren von Plimpton und Graves: *Fr.* 23, 79.

Es versteht sich von selbst, dass man bei den Haloïdbestimmungen nicht nöthig hat, das Haloïd mit Silberlösung zu fällen und den Niederschlag zu wägen. Die Haloïde können auch durch Titration bestimmt werden. Das Verfahren von Volhard mit Rhodanammonium (*A.* 190, 37) ist hierzu besonders geeignet.

Berechnung der Analysen. — Empirische Formeln. Haben s g Substanz bei der Verbrennung k g Kohlensäure und w g Wasser geliefert, so findet man in Procenten den Gehalt:

$$\text{an Kohlenstoff} = \frac{3k \cdot 100}{11 \cdot s},$$

$$\text{an Wasserstoff} = \frac{w \cdot 100}{9 \cdot s}.$$

Beispiel. 0,300 g Essigsäure gaben 0,440 g CO_2 und 0,1809 g H_2O. Demnach in Procenten:

$$C = 40,0 = \frac{0,440 \cdot 300}{11 \,.\, 0,300},$$

$$H = \ \ 6,7 = \frac{0,1809 \cdot 100}{9 \cdot 0,300},$$

$$O\,(\text{Verlust}) = \frac{53,3}{100,0}.$$

Um aus diesen Zahlen die empirische Formel zu berechnen, d. h. zu bestimmen, in welchem Atomverhältniss die Elemente miteinander in der Essigsäure verbunden sind, dividirt man jeden Procentgehalt durch das Atomgewicht des betreffenden Elementes. Im Allgemeinen resultiren bei diesen Divisionen Brüche, die man dadurch entfernt, dass man mit der kleinsten Zahl in die übrigen Zahlen dividirt. Dann erhält man jedenfalls bei einem Elemente die Zahl 1. Werden nun für die übrigen Elemente wieder Brüche erhalten, so hat man die erhaltenen Zahlen mit 2, 3, 4 etc. zu multipliciren, bis nahezu ganze Zahlen resultiren. Für die Essigsäure, in obigem Beispiel, ergiebt sich:

40,0 : 12 = 3,33 für den Kohlenstoff,
6,7 : 1 = 6,70 „ „ Wasserstoff,
53,3 : 16 = 3,33 „ „ Sauerstoff.

Die kleinste Zahl ist 3,33; dividirt man durch dieselbe alle anderen, so erhält man für die Essigsäure die Formel $C_1H_2O_1$, welche mit den Ergebnissen der Analyse genau übereinstimmt:

	In Procenten:
$C_1 = 12$	40,0
$H_2 = 2$	6,7
$O_1 = 16$	53,3
30	100,0.

Die Analyse führt somit für die Essigsäure zur Formel CH_2O. Damit stimmt aber die Zusammensetzung der essigsauren Salze nicht überein. Die Analyse des Silberacetats z. B. ergiebt:

		0,6
C =	14,4 : 12 = 1,2	2
H =	1,8 : 1 = 1,8	3
Ag =	64,6 : 108 = 0,6	1
O =	19,2 : 16 = 1,2	2
	100,0.	

Daraus berechnet sich die Formel $C_2H_3O_2Ag$ und also für die Essigsäure $C_2H_4O_2 = 2CH_2O$.

Die organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in welchem die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel CH_2O entspricht nicht blofs die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total von einander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekulargewicht der Körper ergiebt sich nur aus der Dampfdichte derselben, da nach der AVOGADRO-AMPÈRE'schen Hypothese die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen, in Gasgestalt, den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplikation der beobachteten Dampfdichte mit dem konstanten Faktor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz.

Die Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht $28,87 \times 2,08 = 60 = 2(CH_2O) = C_2H_4O_2$, ganz wie bei der Analyse des Silberacetats gegefunden wurde.

Ist die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so sucht man ein flüchtiges Derivat derselben darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das Chlorid oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel $C_3H_6O_3 = 3CH_2O$. Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen (z. B. aus dem Traubenzucker), so bleibt das Molekulargewicht der Substanz unbekannt, und die Formel derselben kann nur durch das Studium von Spaltungen und Umsetzungen der Substanz wahrscheinlich gemacht werden. Dies ist der Fall bei vielen natürlich vorkommenden Substanzen, wie z. B. den Kohlehydraten (Zuckerarten), den Glykosiden, sogenannten Bitterstoffen und Alkaloiden. Der Formel $C_6H_{10}O_5$ entsprechen eine ganze Reihe in der Natur vorkommender Stoffe: Stärke, Cellulose, Gummi etc. Höchst wahrscheinlich besitzen diese Körper ein verschiedenes Molekulargewicht, und wird daher ihre Zusammensetzung durch $x(C_6H_{10}O_5)$ ausgedrückt. Jeder dieser Stoffe hat dann eine andere Formel und daraus erklärt sich die Verschiedenheit in ihren Eigenschaften.

Bei einer nur einigermafsen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Verbindung gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische Formel eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

So ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusammensetzung:

$$C = 85{,}15$$
$$H = 14{,}85$$
$$\overline{100{,}00.}$$

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formeln $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$, $C_{26}H_{54}$; $C_{27}H_{56}$ u. a.

	$C_{21}H_{44}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{23}H_{48}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{25}H_{52}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{27}H_{56}$
C	85,13	85,16	85,19	85,21	85,23	85,25	85,26
H	14,87	14,84	14,81	14,79	14,77	14,75	14,74
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Selbst die äufsersten Formeln $C_{21}H_{44}$ und $C_{27}H_{56}$ weichen von den gefundenen Zahlen nur um 0,1 % ab, d. h. um eben so viel, wie der gewöhnliche Fehler bei Elementaranalysen beträgt.

Bestimmung der Dampfdichte.

Die Dampfdichtebestimmung ist bei organischen Körpern eine nothwendige Ergänzung der Elementaranalyse. Da es sich hierbei um die Ermittelung des Molekulargewichtes handelt, also um relativ grofse Zahlen, so genügt eine annähernde Bestimmung. Die Analyse der Essigsäure liefert das Atomverhältniss $CH_2O = 30$, und dieser Formel entspricht eine Dampfdichte = 1,04. Für $C_2H_4O_2$ ist die Dampfdichte = 2,08, für $C_3H_6O_3$ = 3,12. Wie man sieht, nimmt von einer Formel zur anderen die Dampfdichte so bedeutend zu, dass Fehler selbst bis zu 10 % für chemische Zwecke fast kaum in Betracht kommen. Dies ist der Grund, warum das Verfahren von V. MEYER zur Bestimmung der Dampfdichte fast alle anderen Verfahren in den Laboratorien verdrängt hat. Die Methode ist äufserst bequem und rasch ausführbar, innerhalb weiter Grenzen anwendbar, erfordert sehr wenig Substanz und liefert hinlänglich genaue Resultate. Die anzuwendenden Apparate sind sehr einfach.

1. Verfahren von GAY-LUSSAC (*A. ch.* [2] 2, 135 [1816]). Nach GAY-LUSSAC wird eine gewogene Menge Substanz in Dampf verwandelt und das Volumen des Letzteren bestimmt. Durch Division des Gewichtes der Substanz (und also auch des Dampfes) durch das Gewicht eines dem Dampfvolumen gleich grofsen Volumens Luft erhält man

die gesuchte Dampfdichte. Bei dem Verfahren, wie es ursprünglich GAY-LUSSAC angab, wurde die Substanz in ein mit Quecksilber gefülltes, graduirtes Rohr gebracht, das sich in einem Gefäfs mit Quecksilber befand. Das Quecksilber wurde direkt erhitzt, und daher konnte das Verfahren nur bei leichtflüchtigen Körpern benutzt werden. Erst durch die von HOFMANN (*B.* 1, 198) eingeführten Verbesserungen ist die Methode zu einer leicht handlichen, gefahrlosen und selbst bei hochsiedenden Körpern verwendbaren geworden.

Fig. 24.

Eine etwa 1 m lange und 15—20 mm weite, oben geschlossene und kalibrirte Glasröhre a (Fig. 24) ist mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Die getheilte Röhre steckt, durch Korke gehalten, in einer 30—40 mm weiten und 80—90 cm langen Glasröhre b. In den unteren Kork ist ein Gasleitungsrohr eingefügt und an b, oben ein Ableitungsrohr c angeschmolzen. Durch den unteren Kork führt man die Dämpfe eines siedenden Körpers ein (Wasser, Fuselöl, Anilin etc.), durch welche die getheilte Röhre erhitzt werden soll.

Die Substanz wird in durch Glasstöpsel verschliefsbare Kügelchen von 0,02—0,1 cm Inhalt gebracht und mufs den Raum der Kügelchen völlig ausfüllen. Der Hals des Kügelchen darf keinen zu langen Schliff haben, sonst wird die Dampfdichte leicht zu klein gefunden (MENSCHUTKIN, KONOWALOW, *B.* 17, 1363). Man lässt die Substanz in dem getheilten Rohre aufsteigen und leitet nun die Dämpfe des siedenden Körpers in den Raum zwischen beiden Röhren. Dadurch, dass man das Umhüllungsrohr höher oder niedriger stellt, bewirkt man, dass nur die Substanz und eine kleine Schicht des Quecksilbers in der graduirten Röhre erhitzt wird. Hat sich ein konstantes Niveau eingestellt, so liest man das Dampfvolumen ab und misst die Quecksilbersäule über der Wanne mit einem Pendelkathetometer. Trägt die graduirte Röhre auch noch eine Millimetertheilung, so ist diese Ablesung leicht auszuführen. Man notirt zugleich die Höhe des Quecksilbers unter dem Korke der Umhüllungsröhre und bestimmt die mittlere Temperatur der Quecksilbersäule, indem man an die Mitte der aus der Wanne herausragenden Quecksilbersäule (vom Niveau des Quecksilbers in der Wanne an bis zu der unteren Oberfläche des Korkes gemessen) ein Thermometer anlegt. Aufserdem liest man das Barometer ab. Die Dampfdichte D ist dann:

$$D = \frac{p \cdot 760 \cdot (1 + \alpha t_1)}{0{,}00129 \cdot v \cdot H},$$

wo p = Gewicht der Substanz,
v = Volumen des Dampfes bei t_1^0 und h mm Barometerstand (von der Zimmertemperatur t).

Dabei ist $H = \frac{h}{1 + 0{,}00018 \cdot t} - \left(\frac{h_1}{1 + 0{,}00018 \cdot t_{11}} + \frac{h_{11}}{1 + 0{,}00018 \cdot t_1} + s\right)$. Hierbei ist h_1 = Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Wanne bis zu der unteren Korkfläche, gemessen bei t_{11}^0; h_{11} = Höhe der Quecksilbersäule im Innern des Rohres bis zur unteren Korkfläche bei t_1^0; s = Spannkraft des Quecksilberdampfes; $\alpha = 0{,}00366$.

Spannkraft des Quecksilberdampfes in Millimetern (nach REGNAULT).

Temp.	s	Temp.	s	Temp.	s
80°	0,35	180°	11,00	280°	155,17
100°	0,75	200°	19,90	300°	242,15
120°	1,53	220°	34,70	320°	368,73
140°	3,06	240°	58,82	340°	548,35
160°	5,90	260°	96,73		

In dieser Berechnung wird vorausgesetzt, dass die frei herausragende Quecksilbersäule die mittlere Temperatur t_{11}^0 habe, und dass die erhitzte Quecksilbersäule h_{11} überall die Temperatur der siedenden Flüssigkeit t_1^0 besitze. Dies ist nur annähernd richtig, immerhin aber genau genug für die Zwecke der Molekularbestimmung. Will man die Drucksäule bei einer einheitlichen Temperatur bestimmen, so benutzt man die einfache, von HOFMANN (*B.* 9, 1304) angegebene Vorrichtung.

Apparat zur Erzeugung des die Barometerleere umspülenden Dampfstromes: HOFMANN, *B*, 9, 1306.

Da getheilte Röhren beim Erhitzen leicht springen, so räth HOFMANN, eine cylin-

drische nicht getheilte Röhre anzuwenden, den Stand des Dampfvolumens durch einen aufgeklebten Papierstreif zu markiren und nachher das Volumen auszumessen. Die Höhe der Quecksilbersäulen werden mit dem Kathetometer gemessen.

Die Vorzüge des GAY-LUSSAC-HOFMANN'schen Verfahrens bestehen darin, dass nur sehr wenig Substanz erforderlich ist, und die Bestimmungen unter erheblich vermindertem Druck vorgenommen werden. Letzterer Umstand erlaubt es in der Mehrzahl der Fälle die Dampfdichte bei Temperaturen zu bestimmen, die sogar unter dem Siedepunkte der Substanz liegen. So konnte HOFMANN die Dichte von bei 150° siedenden Körpern im Wasserdampf bestimmen. Durch Anwendung eines $1\frac{1}{2}$ m langen Versuchsrohres gelang es BRÜHL (*B.* 9, 1369) sogar die Dampfdichte eines bei 250° siedenden Körpers bei 100° zu bestimmen.

Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte im Barometerrohre: BELL, TEED, *Fr.* 21, 127.

Modifikation von HOFMANN. Statt das Volumen des gebildeten Dampfes direkt zu beobachten, kann man die Substanz in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäfse vergasen und aus dem Volumen des verdrängten Quecksilbers das Volumen des Dampfes ermitteln (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 10). Einen hierzu geeigneten Apparat hat WATTS (*Z.* 1867, 481) beschrieben. Einfacher sind die von V. MEYER (*B.* 9, 1216 und 10, 2068), so wie besonders von GOLDSCHMIEDT und CIAMICIAN (*B.* 10, 641, Fig. 25 und 26) angegebenen Apparate. (Vgl. auch HOFMANN, *B.* 11, 1684; FRERICHS, *A.* 185, 199). Berechnung der Resultate: *B.* 10, 643 und 2071. Bei hoch siedenden Körpern benutzt man als Sperrflüssigkeit WOOD'sches leichtflüssiges Metall.

Fig. 25.

2. Verfahren von DUMAS (*A. ch.* [2] 33, 341 [1826]). Dem Verfahren von DUMAS liegt das entgegengesetzte Princip zu Grunde wie jenem von GAY-LUSSAC. Nach DUMAS wird ein Gefäfs von bekanntem Rauminhalt mit dem Dampf der Substanz angefüllt und dann dieser Dampf gewogen. DUMAS' Verfahren verlangt viel mehr Substanz als jenes

Fig. 26.

Fig. 27.

Fig. 28.

von GAY-LUSSAC und wird daher seltener angewandt. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse wird sorgfältig gereinigt, getrocknet und dann wie in Fig. 27 ausgezogen. Man wägt den Ballon und bestimmt dabei die Temperatur t der Wage und den Barometerstand h. Dann bringt man die Substanz dadurch in den Ballon, dass man denselben erhitzt und seine Spitze in die flüssige oder geschmolzene Substanz eintaucht. Beim

Erkalten steigt die Substanz (5—7 g) in den Ballon. Hierauf bringt man den Ballon in ein Oel- oder Paraffinbad und lässt nur die äufserste Spitze des Ballons aus dem Bade herausragen (Fig. 28). Nun wird der Ballon erhitzt (30—40° über den Siedepunkt der Substanz), wodurch die Substanz ins Kochen kommt und die Luft aus dem Ballon austreibt. Strömt kein Dampf mehr aus der Spitze aus, so wird die Spitze zugeschmolzen und der Ballon gewogen. Beim Zuschmelzen des Ballons beobachtet man die Temperatur $t_1{}^0$ des Bades und den Barometerstand h_1. Den zugeschmolzenen Ballon öffnet man unter Quecksilber. Das Quecksilber füllt den Ballon an, und giefst man es nachher in einen getheilten Cylinder, so erfährt man den Rauminhalt v des Ballons. Die gefundene Dampfdichte D ist:

$$D = \frac{(B_1 - B + p) \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot 760}{v \cdot 0{,}001\,293 \cdot h_1},$$

wo B = Gewicht des Ballons bei t^0 und h mm,
B_1 = Gewicht des Ballons mit Dampf (nach dem Zuschmelzen), bei $t_1{}^0$ und h_1 mm,
v = Rauminhalt des Ballons in Kubikcentimetern,
0,001 293 = Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm,
p = Gewicht der Luft im Balton bei t^0 und h mm,

$$= \frac{v \cdot 0{,}001\,293}{1 + 0{,}00366 \cdot t} \cdot \frac{h}{760}.$$

In der obigen Berechnung ist die Ausdehnung des Glasballons nicht in Rechnung gebracht. Der Rauminhalt des Ballons wird nämlich bei gewöhnlicher Temperatur (t^0) bestimmt, während der Dampf bei der höheren Temperatur t_1 den Ballon erfüllt. Der Fehler, welchen man hierbei begeht, ist ein sehr unbedeutender.

Zur Erleichterung der Berechnung hat Brown (*Soc.* [2] 4, 72 und 8, 323) Tabellen geliefert, in welchen der Werth von $\frac{0{,}001\,293}{(1 + 0{,}00366 \cdot t) \cdot 760}$ von Grad zu Grad berechnet ist.

Sollte beim Vergasen der Substanz nicht alle Luft aus dem Ballon vertrieben worden sein, so wird beim nachherigen Oeffnen des Ballons das Quecksilber den Ballon nicht völlig ausfüllen. Es bleibt eine Luftblase zurück, deren Volumen man durch Nachgiefsen von Quecksilber aus einer Bürette oder durch Auswägen mit Quecksilber ermitteln kann. Die Dampfdichtebestimmung ist darum nicht verloren. Ist nämlich das Volumen der Luftblase = c bei $t_{11}{}^0$ und h_{11} mm, so ist die Dampfdichte:

$$= \frac{B_1 - B + v \cdot nt - c \cdot nt_{11}}{v - v_1 \cdot n \cdot t_1},$$

wo v_1 = das Volumen der Luftblase im Momente des Zuschmelzens des Kolben ist, und also:

$$v_1 = \frac{c \cdot (1 + 0{,}00366 \cdot t_1) \cdot h_{11}}{(1 + 0{,}00366 \cdot t_{11}) \cdot h_1},$$

$$nt = \frac{0{,}001\,293}{1 + 0{,}00366 \cdot t}.$$

Um das Dumas'sche Verfahren auch bei wenig Substanz (1 g) benutzen zu können (die hierbei zum Theil wieder gewonnen wird), und um den Dampf nicht unnütz hoch erhitzen zu müssen, verbindet Habermann (*A.* 187, 341) den Ballon durch ein Kugelrohr mit einer Wasserstrahlpumpe. Die beim Erhitzen überdestillirende Substanz sammelt sich im Kugelrohr. Beim Zuschmelzen des Ballons notirt man den Stand des Manometers an der Pumpe.

Modifikationen des Dumas'schen Verfahrens. Pettersson und Ekstrand (*B.* 13, 1191), benutzen ausgezogene und mit einer Marke versehene Röhren von 115—140 ccm Inhalt. Als Gegengewicht, bei den Wägungen, wird eine Röhre von gleicher Form benutzt.

Pawlewski (*B.* 16, 1293) benutzt Fläschchen von genau bekanntem Inhalte (20 bis 30 ccm) mit ausgezogenem Halse. Bei den Dampfdichtebestimmungen wird das Ende des ausgezogenen Halses nicht zugeschmolzen, sondern durch einen aufgeschliffenen Stöpsel verschlossen.

3. Verfahren von V. Meyer (*B.* 11, 1867 u. 2253; 17, 1334). Nach diesem Verfahren wird eine gewogene Menge Substanz vergast und das Volumen Dampf durch das Luftvolumen bestimmt, welches der Dampf verdrängt.

Der Apparat (Fig. 29) besteht aus einem cylindrischen Glasgefäfs b von 100 ccm Inhalt und 200 mm Höhe, an welches ein Glasrohr von 600 mm Länge mit 4 mm lichter Weite angeschmolzen ist, das oben in eine Erweiterung mündet. In einer Höhe von 500 mm ist ein enges Gasentwickelungsrohr a (1 mm weit, 140 mm lang) angeschmolzen, das in seinem absteigenden Schenkel eine kleine Erweiterung besitzt. Arbeitet man bei

Temperaturen bis zum Siedepunkte des Diphenylamins (310°), so wird das Gefäſs in den Glaskolben c eingehängt, dessen Kugel etwa 80 ccm fasst, und dessen Hals etwa 520 mm Länge und 40 mm Höhe hat. Als Heizflüssigkeiten dienen Wasser, Xylol, Anilin, Aethylbenzoat, Isoamylbenzoat, Diphenylamin. Sobald Temperaturen über 310° angewendet werden sollen, bedient man sich gusseiserner Röhren (statt der gläsernen) in denen Anthracen (Siedep.: 335°), Anthrachinon (Siedep.: 368°), Schwefel (Siedep.: 448°) oder frisch bereitetes Phosphorsulfid (2 Thle. Phosphor, 5 Thle. Schwefel) (Siedep.: 518°) erhitzt werden. Bei sehr hohen Temperaturen (1500 bis 1600°) benutzt man Gefäſse von Porzellan.

In den Boden des Gefäſses b bringt man etwas ausgeglühten Asbest oder — weil Asbest zuweilen eine Dissociation der Substanz veranlasst — lieber Quecksilber (Menschutkin, Konowalow, *B.* 17, 1361) und verstopft die obere Oeffnung durch einen Gummistopfen c (Fig. 30), in welchem eine Glasröhre a steckt von genau derselben Weite wie der lange Hals des Dampfdichtegefäſses. Durch den Pfropfen geht ein Eisendraht f, welcher die im Eimerchen e befindliche Substanz stützt. Der Draht ist nicht drehbar, aber durch einen seitlichen Druck auf f kann d zur Seite geschoben werden (L. Meyer, *B.* 13, 991). Man erhitzt nun das cylindrische Gefäſs b in passender Weise. Sobald die Temperatur konstant geworden ist, entweichen aus a keine Gasblasen mehr. Dann wirft man durch Drücken an f das Eimerchen e mit der Substanz in das Glasgefäſs b. — Eine andere Vorrichtung zur Einführung der Substanz ist in Fig. 31 abgebildet. Man schiebt dieselbe durch den Schlauchverschluss *a* zunächst nur bis *b* in eine horizontal liegende Seitenröhre ein, welche durch ein Stück Carton *c* vor aufsteigender Wärme geschützt ist. Dann wartet man, bis Wärme, Druck und Wasserniveau ihr vollkommenes Gleichgewicht gefunden haben; wenn nöthig, kann man durch Einschieben des Glasstabes *a* das Wasserniveau genau reguliren. Schlieſslich lässt man durch Neigen der Röhre *b* die Substanz in das Erhitzungsgefäſs einfallen und erhitzt wie angegeben (J. Piccard, *B.* 13, 1079). Valente (*G.* 11, 194) wendet hierbei einen 10 cm langen Kautschukschlauch an, dessen Wandstärke 2—3 mm beträgt. Gleich oberhalb der Glasröhre ist der Schlauch durch eine Klemme (Quetschhahn) und 7 cm höher durch einen Schraubenquetschhahn verschlossen. Zwischen beiden Quetschhähnen befindet sich das Röhrchen mit der Substanz. Hat der Apparat die richtige Temperatur angenommen, so öffnet man den unteren Quetschhahn, läſst die Substanz hinunterfallen und schlieſst die Klemme sofort wieder. Die alsbald austretenden Luftblasen sammelt man über Wasser in einer graduirten Röhre auf und stellt diese, sobald keine Luft mehr übergeht, in einen mit Wasser gefüllten Cylinder, so dass das Niveau innerhalb und auſserhalb des Rohres gleich steht. Man liest das Luftvolumen ab und notirt den Barometerstand und die Temperatur (t) des Wassers. Die Dampfdichte ist:

Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

$$D = S \cdot \frac{(1 + 0{,}003\,665 \cdot t) \cdot 587\,780}{(B - w) \cdot V},$$

wo S = Gewicht der Substanz, B = der auf 0° reducirte Barometerstand, w = Tension des Wasserdampfes bei t°, V = das gemessene Luftvolumen.

Man wendet so viel Substanz an, dass ihr Dampf weniger als 50 ccm beträgt (höchstens 0,1 g). — Bei Substanzen, auf welche der Sauerstoff einwirkt, füllt man das Glasgefäſs mit trockenem Stickstoff, welchen man vermittelst einer Glasröhre einführt, die bis auf den Boden von b reicht. (Der Stickstoff hierzu wird durch Kochen einer Lösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. $NH_4.NO_3$, 1 Thl. käuflichem $NaNO_2$ und 3 Thle. H_2O bereitet. Man leitet ihn zunächst über eine Schicht glühenden Kupfers). Nach VALENTE verwendet man besser Wasserstoff. — Feste Körper, die sich in der Hitze etwas zersetzen, führt man (ohne Röhrchen) in Form von Stäben ein. Man schmilzt die Substanz und saugt sie in ein konisches Glasröhrchen ein. Nach dem Erkalten stöſst man das Stäbchen heraus, schmilzt die Kanten durch eine warme Glasplatte rund und überzeugt sich, dass beim Herabfallen auf eine Glasplatte aus einiger Höhe keine Theilchen vom Stäbchen abspringen (TREADWELL, V. MEYER, *B.* 16, 344).

H. SCHWARZ (*B.* 16, 1051) empfiehlt folgende Vereinfachung des V. MEYER'schen Verfahrens. Auf einem gewöhnlichen Verbrennungsofen (mit Gas) bringt man einen Trog a (Fig. 32) aus 1 mm dickem Eisenblech, der mit einem Deckel b versehen ist. Statt der Seitenplatten von Thon benutzt man Blechplatten c. Der Blechtrog ist unten mit einer Einlage von Asbestpappe d versehen; bei e hat er eine Oeffnung und auſserdem zwei Sattel f zum Auflegen des Verdampfungsrohres g (Fig. 33). Dieses ist ein Verbrennungsrohr, wie es zur Stickstoffbestimmung benutzt wird, von 170—180 ccm Inhalt. Es ist mit einem durchbohrten Kautschukstöpfel versehen und wird durch ein Ableitungsrohr sammt Quetschhahn mit dem SCHWARZ'schen Apparat zur Stickstoffbestimmung (s. S. 10) verbunden. Das Verbrennungsrohr wird so weit in das Luftbad (den Blechtrog) eingeschoben, dass eine Länge von 10 cm frei hervorragt und kalt bleibt. Man markirt diese Stelle durch einen Korkring h, vor welchen man ein Doppelblech schiebt. Nun wird das Rohr auf der ganzen Länge erhitzt und sobald eine konstante Temperatur erlangt ist, schiebt man die im Schiffchen befindliche Substanz (0,05—0,2 g) in den kalten Theil des Verdampfungsrohres. Das Rohr wird hierauf mit dem Gasauffangapparat verbunden und der vordere Theil des Offens um 20—30 cm gehoben. Durch eine stoſsende Bewegung des Rohres schafft man die Substanz an das untere Ende des Rohres. Nach $^1/_2$—1 Minute ist alle Luft ausgetrieben, worauf man den Quetschhahn am Ableitungsrohre schlieſst und die aufgefangene Luft misst.

Bemerkungen zu diesem Verfahren: V. MEYER, *B.* 17, 1334.

Fig. 32.

Fig. 33.

Bei allen Dampfdichtebestimmungen hat man sorgfältig darauf zu achten, dass die Substanz unzersetzt verdampft. Operirt man unter gewöhnlichem Druck, so muss der Dampf weit über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden, sonst fällt die Dampfdichte viel zu hoch aus. Bei niederen Temperaturen verhalten sich die Dämpfe nicht wie Gase und weichen vom MARIOTTE'schen Gesetz ab. So fand CAHOURS (*A.* 56, 176) die Dampfdichte der Essigsäure:

bei	130°	150°	170°	190°	220°	240°	270°
=	3,105	2,727	2,480	2,378	2,132	2,090	2,088.

Also erst 100° über dem Siedepunkte der Essigsäure blieb die Dampfdichte konstant, d. h. bei weiterem Erhitzen dehnte sich der Essigsäuredampf um eben so viel aus wie die Luft, und das Verhältniss ihrer Volumgewichte blieb unverändert. Weit rascher nähern sich die Dämpfe den Gasen, wenn man den Druck vermindert, daher kann man, nach dem HOFMANN'schen Verfahren, die Dampfdichte sogar unterhalb des Siedepunktes der Substanz bestimmen.

Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Gasen: V. MEYER, GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 137, 1161.

Abhängigkeit der Dampfdichte von Temperatur und Druck. Aus seinen an Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aethylbromid angestellten Versuchen folgert HERWIG (*P.* 137, 19, 592) die Relation $\frac{P.V}{p.v} = 0{,}0595.\sqrt{a+t}$, wo P und V Druck und Volumen des Dampfes in dem Zustande bedeuten, wenn der Dampf sich bereits wie ein Gas verhält, p und v Druck und Volumen des bei der entsprechenden Temperatur gesättigten Dampfes und a und t die absolute Temperatur bezeichnet. Die Konstante 0,0595 gilt nur für Temperaturen bis 70°. SCHOOP (*P.* [2] 12, 550) untersuchte die Abhängigkeit der Dampfdichte von Temperatur und Druck am Benzol und einer Reihe von Säureestern $C_nH_{2n}O_2$ und fand, dass die Konstante bei höherer Temperatur abnimmt.

Rationelle Formeln. — Isomerie.

Aus der Elementaranalyse ergiebt sich, selbst nach der Kontrole durch die Dampfdichtebestimmung, nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverbindung. Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweisen und Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine rationelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die drei organischen Verbindungen, denen Analyse und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel $C_3H_6O_2$ zuweisen. Alle drei sind flüssig und besitzen die gleiche Zusammensetzung, aber schon ihr Geruch ist verschieden, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein total verschiedenes Verhalten. Der erste dieser drei Körper reagirt sauer. Uebergiefst man ihn mit koncentrirter Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:

$$\text{I.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_3H_5O_2.K + H_2O.$$

Der zweite Körper reagirt neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäureartig, wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entweicht ein flüchtiger Körper — Holzgeist — und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.

$$\text{II.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = CH_4O + C_2H_3O_2.K.$$

Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber bei der Behandlung mit Kalilauge in Weingeist und Kaliumformiat.

$$\text{III.}\quad C_3H_6O_2 + KHO = C_2H_6O + CHO_2.K.$$

Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen Chemie wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Belang sind. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der Verbindungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die Formel HNO_3 deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die rationelle Formel $NO_2.OH$ auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zukommt, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgiebt u. s. w. Die Formel $BaSO_4$ erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und Baryt leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer anorganischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht aus, ob man es mit gewöhnlichem weifsem oder mit rothem Phosphor zu thun hat. Die Formel Cr_2O_3 deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht lösliche, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in der Mineralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich. Sie erklärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verbindung unter einander. BUTLEROW (siehe dessen Lehrb. d. organ. Chemie [1868] 44) und später CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871, p. 115) haben vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden gruppirt sind:

$$\begin{array}{lclcl} CH_3 & & CH_3 & & CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 & \text{und} & \dot{C}H_2O & = & \dot{C}H.OH \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH & & \dot{C}H_3 & & \dot{C}H_3 \end{array}$$

Propylalkohol. Isopropylalkohol.

In diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, ebenso die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist entweder an ein äufseres, oder an ein inneres Kohlenstoffatom gelagert.

Als metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die heterogenen Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppirt sind:

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H & = & \dot{C}H \\ \diagup\diagdown & & \diagup\diagdown \\ CH_3.CH_3O & & CH_3 \quad CH_2.OH \end{array}$$

Normalbutylalkohol. Isobutylalkohol.

In diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von CH_3O vorhanden. Während aber im Normalbutylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein Kohlenstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

Als isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen sowohl Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ \dot{C}H_2 & = & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_2 & & \dot{C}H_2 \\ \dot{C}H_3O & & \dot{C}H_2.OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ \dot{} \\ CH_3.\dot{C}.CH_3 \\ \dot{} \\ OH \end{array}$$

Normalbutylalkohol. Tertiärer Butylalkohol.

Nach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden. In den drei isomeren Pentanen C_5H_{12}:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 \qquad \begin{array}{c} CH_3.CH.CH_2.CH_3 \\ \dot{C}H_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.\dot{C}.CH_3 \\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

sind in der That die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprachgebrauche überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter Körper.

Von der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der Zusammensetzung bei verschiedenem Molekulargewicht versteht. So sind Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Milchsäure $C_3H_6O_3$ polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammensetzung, aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:

Aethylen	$C_2H_4 = 2CH_2$
Propylen	$C_3H_6 = 3CH_2$
Butylen	$C_4H_8 = 4CH_2$
. . . . .	. . . .

Die in der Mineralchemie bekannten Fälle von Allotropie der Elemente oder Isomerie der Verbindungen dürften wohl sämmtlich auf Polymerie zurückzuführen sein.

Aufser den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomeriefälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklären lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Milchsäure $C_3H_6O_3$, der Weinsäure und Traubensäure $C_4H_6O_6$, der Zuckerarten $C_6H_{14}O_6$, $C_6H_{12}O_6$ u. s. w. Nach unseren heutigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säure $C_4H_6O_6$ nur zwei rationelle Formeln geben:

$$\begin{array}{c} OH.CH.CO_2H \\ OH.\dot{C}H.CO_2H \end{array} \text{ und } \begin{array}{c} OH.C(CO_2H)_2 \\ OH.\dot{C}H_2 \end{array}.$$

Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optisch-inaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure spaltbare) Traubensäure, eine inaktive nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfliefsliche Metaweinsäure. Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges ist, dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch auch wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschiedenen „Weinsäuren" krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren" halten Krystallwasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Kalk u. s. w. Carius (*A.* 126, 216; 130, 237) hat diese Isomeriefälle als physikalische Isomerie bezeichnet; vrgl. Laubenheimer (*B.* 9, 766), Zincke (*A.* 198, 191). — van't Hoff (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Isomerie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül.

Er nimmt in den betreffenden Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen an, d. h. solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden sind.

Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, *A.* 106, 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohlenstoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:

CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CBr_4, CJ_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, $CSCl_2$, COS .....

Das Sumpfgas CH_4 ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlensäureanhydrid CO_2 ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus folgt aber noch nicht, dass zwei Kohlenstoffatome achtwerthig, drei Kohlenstoffatome zwölfwerthig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit zwei Kohlenstoffatomen (C_2) mehr als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit C_3 mehr als acht Atome, mit C_4 — mehr als zehn Atome Wasserstoff. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe sind bei:

$C_1 - CH_4$
$C_2 - C_2H_6$
$C_3 - C_3H_8$
$C_4 - C_4H_{10}$
....
$C_n - C_nH_{2n+2}$.

Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} als Grenzkohlenwasserstoffe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte") wird für alle anderen wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole, Säuren u. s. w.) gebraucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinanderlagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüfst. Dadurch entsteht die „Kohlenstoffkette" oder das „Kohlenstoffskelett" einer organischen Verbindung. Am anschaulichsten ergiebt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeichnet man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatomes durch Striche, so bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur sechs Affinitäten übrig u. s. w.:

$C_1 =$ [Strichformel] $= CA_4$

$C_2 =$ [Strichformel] $= C_2A_6$

$C_3 =$ [Strichformel] $= C_3A_8$.

Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten nur um zwei Einheiten. Die zusammenhängenden Kohlenstoffatome bilden eine „Kette"; sie sind das, was man als das Kohlenstoffskelett der organischen Verbindungen bezeichnet hat. In der Kohlenstoffkette unterscheiden wir mittelständige und endständige Kohlenstoffatome.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise erhält man die Formeln aller denkbaren, gesättigten Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten binden kann, oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungeradatomiges Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss nothwendig in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden ungeradatomigen Elemente stets eine gerade sein (Gesetz der paaren Atomzahl). Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff die Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} für diese Kohlenwasserstoffe.

$CHCl_3$ Chloroform,
$C_2Cl_3O_2.NH_4$ Trichloressigsaures Ammoniak,
CH_5N Methylamin,
CHN Blausäure,
$C_6H_{15}P$ Triäthylphosphin,
CH_4Cl_3NO Chloralammoniak u. s. w.

In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt, das Ergebniss der Elementaranalyse zu kontroliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergiebt das einfachste Atomverhältniss $C_2H_3O_3$, eine Formel, die wegen der ungeraden Wasserstoffatome unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden. In jenen Fällen, wo es bis jetzt nicht möglich war, das Molekulargewicht einer organischen Substanz durch eine Dampfdichtebestimmung festzustellen (bei Alkaloïden, Albuminaten, Glukosiden u. s. w.), bietet das Gesetz der paaren Atomzahl ein wichtiges Hilfsmittel, um das Ergebniss der Elementaranalyse zu kontroliren.

Ungesättigte Verbindungen. Aufser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen existirt noch die weit zahlreichere Klasse der ungesättigten Verbindungen, d. h. solcher, welche weniger Wasserstoff enthalten als der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} entspricht.

Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen, nach der Formel;

$$C_nH_{2m}, \text{ wo } m \overline{\overline{<}} n \text{ ist.}$$

Für C_6 haben wir z. B.:

$$C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_6H_{10}, C_6H_8, C_6H_6.$$

Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer die Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomigen Elemente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus einer dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigen Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je eine Affinität an einander gebunden sind, werden in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinitäten an einander gehalten.

$$C_2 = \quad = C_2A_4$$

$$C_2 = \quad = C_2A_2.$$

Büfst jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung zwei oder drei Affinitäten ein, so bleibt nothwendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich die Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit zwei oder drei Atomen Kohlenstoff giebt es nur je drei Kohlenwasserstoffe:

$$C_2H_6 \qquad C_2H_4 \qquad C_2H_2$$
$$C_3H_8 \qquad C_3H_6 \qquad C_3H_4.$$

Bei C_6 sind jedoch schon mindestens fünf Kohlenwasserstoffe bekannt:

$$C_6H_{14} \quad C_6H_{12} \quad C_6H_{10} \quad C_6H_8 \quad C_6H_6.$$

Aber es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern auch in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Der Kohlenwasserstoff C_2H_4 existirt nur in einer Form:

$$C_2H_4 = CH_2 : CH_2.$$

Auch für den Kohlenwasserstoff C_2H_2 ist nur eine Form möglich $CH \vdots CH$.

Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes C_3H_4 kann aber in zweifacher Weise gedeutet werden:

$$C_3H_4 = CH_2 : C : CH_2 =$$

$$C_3H_4 = CH_3 . C \vdots CH = .$$

Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit zwei Kohlenstoffatomen durch je zwei Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einmal durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatomen verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt in der That zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalten unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit in gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten lässt sich dies durch Brom nachweisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen, von der im Bisherigen erläuterten Konstitution, verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammen bringen, um sofort die Farbe des Letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigten Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber einmal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweitens wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jod endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit den ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer Beständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direckt, aber nicht immer leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ), unterchlorige Säure HClO u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden.

In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über:

$$CH \vdots CH + Cl_2 = CHCl : CHCl \text{ und}$$
$$CHCl : CHCl + Cl_2 = CHCl_2.CHCl_2.$$

Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten die Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter lässt sich diese Bindung lösen, um so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloïden, Wasserstoff u. s. w. Während z. B. das Aethan $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$ von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbindet sich das Aethylen $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit Chlor. Das Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ endlich nimmt so begierig Chlor auf, dass beim Zusammentreffen beider Körper, selbst bei Lichtabschluss, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur mit Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei denen jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatome in Verbindung tritt, ohne dass angegeben wäre, wann die Möglichkeit einer weiteren Anlagerung erlischt. Bei der geradlinigen Anlagerung, wo ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen in Verbindung tritt (sekundäre Bindung):

u. s. f.

kann die Kette beliebige Länge annehmen. Ein Kohlenstoffatom vermag sich aber auch mit drei (tertiäre Bindung) und selbst mit vier (quaternäre Bindung) anderen Kohlenstoffatomen zu verbinden:

$$CH_3.\overset{}{\underset{CH_3}{CH}}.CH_3 \qquad\qquad CH_3.\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}.CH_3\,.$$

Auch in diesen Fällen ist nicht abzusehen, warum sich nicht beliebig viel Kohlenstoffatome mit den schon vorhandenen vereinigen sollten. Anders verhält es sich bei den Verbindungen mit geschlossener Kette, d. h. solchen, bei denen das letzte Kohlenstoffatom wieder mit dem ersten Atom in Verbindung tritt, und wo also die Atome ringförmig zusammenhängen. In den sogenannten aromatischen Verbindungen wird eine solche Lagerung angenommen. Die zahllosen Körper dieser Klasse enthalten sechs unter sich verbundene Kohlenstoffatome, den Kern, in und um den sich die anderen Elemente und Gruppen von Elementen lagern.

```
           |
           C
        /  |  \
    —C/    |    \C—
       \   |   /
        \  |  /
        /  |  \
    —C/    |    \C—
        \  |  /
           C
           |
```

Jedes der sechs Kohlenstoffatome hat noch eine Affinität übrig, welche durch Wasserstoff u. s. w. gesättigt oder zur Bindung von einem Kohlenstoffatom benutzt werden kann. Der Kern selbst (die sechs Kohlenstoffatome) zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit: er kann nur unter Anwendung starker Kräfte gesprengt werden. Ein Eindringen von Kohlenstoffatomen in denselben gelingt nicht. Nur durch Anlagern von Kohlenstoffatomen

(„Bildung von Seitenketten") geschieht hier die Bildung von kohlenstoffreicheren Derivaten. (Das weitere über die Verbindungen mit geschlossener Kette siehe bei den aromatischen Verbindungen.)

Bis jetzt liegt keine Thatsache vor, welche nöthigte, die Existenz einer ringförmigen Kette mit mehr als sechs Kohlenstoffatomen anzunehmen.

Die Art der Bindung der Kohlenstoffatome in den ungesättigten Kohlenwasserstoffen lässt sich aus der Verbrennungswärme derselben ermitteln und auch aus dem Brechungsvermögen (der flüssigen Verbindungen). Durch Bestimmung der Refraktion scheint sogar auch die Bindungsweise andererer mehrwerthiger Elemente (Sauerstoff . . .) erforscht werden zu können.

Lückenhafte Verbindungen. Die Existenz wasserstoffärmerer Verbindungen als die gesättigten liefse sich auch durch die Annahme freier, ungebundener Affinitäten erklären. In der Mineralchemie sind dergleichen Körper bekannt (NO, NO_2 u. a.) und bei den Kohlenstoffverbindungen ist das Kohlenoxyd CO das unzweifelhafte Beispiel eines mit freien Affinitäten begabten Körpers. Dies ergiebt sich aus dem Umstande, dass das Kohlenoxyd leicht direkte Verbindungen eingeht (mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Kalium). Dieser Körper ist aber auch die einzige Kohlenstoffverbindung, an der sich freie Affinitäten sicher nachweisen lassen. Ob es sonst noch solche Körper giebt, ist zum mindesten zweifelhaft. Jedenfalls kann in einer Kohlenstoffverbindung nur eine gerade Anzahl freier Affinitäten vorhanden sein. Ein Körper CH_3 ist unmöglich, schon wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen. Entzieht man dem Methyljodid CH_3J das Jod, so bleibt wohl ein „Rest" CH_3 übrig, aber im Momente des Freiwerdens vereinigen sich sofort zwei solcher „Reste" zu $CH_3.CH_3$ (Aethan). Die Isomerie einiger ungesättigter Säuren (z. B. der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$) hat Fittig durch die Annahme freier Affinitäten (Lücken) in denselben zu erklären versucht. Eine überwältigende Mehrheit von Thatsachen spricht gegen die Existenz freier Affinitäten. Ist uns auch ein Körper CO bekannt, so giebt es doch weder einen Körper CH_2 noch CCl_2. Namentlich nach dem Methylen CH_2 ist eifrig gesucht worden: stets erhielt man aber statt seiner polymere Modifikationen desselben, z. B. bei der Elimination des Jodes aus Methylenjodid CH_2J_2.

$$2CH_2J_2 + 4Cu = C_2H_4 + 2Cu_2J_2.$$

Unter Zuhilfenahme freier Affinitäten lässt sich die Möglichkeit zweier isomerer Kohlenwasserstoffe C_2H_4, von vier Kohlenwasserstoffen C_3H_6, zweier Kohlenwasserstoffe C_2H_2 u. s. w. ableiten.

$$C_2H_4 = CH_2:CH_2;\quad CH_3.CH=.$$

$$C_3H_6 = CH_3.CH:CH_2;\quad CH_3.CH_2.CH=;\quad {CH_3 \atop CH_3}\!\!>C=;\quad -CH_2.CH_2.CH_2-$$

$$C_2H_2 = CH:CH;\quad -CH_2.C\equiv.$$

Wir können aber nur je einen Kohlenwasserstoff C_2H_4, C_2H_2; zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_6.

Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch, in ganz aufserordentlicher Weise, die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniss ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlassen.

Aus dem Umstande, dass sogen. „ungesättigte" Verbindungen ein gröfseres Lichtbrechungsvermögen und eine gröfsere Verbrennungswärme besitzen, als gesättigte Verbindungen, schliefst Brühl (*B.* 12. 2537), dafs die „Doppelbindung" der Kohlenstoffatome keine innigere, sondern eine schwächere Anziehung der Atome ist, und dass daher die Annahme von mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome unter einander aufgegeben werden muss. In den ungesättigten Verbindungen ist die Verwandtschaftskraft der Atome nicht bis zum Maximum ihres Verbindungsvermögens in Anspruch genommen.

Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wis uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (äquivalente) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an die Stelle von Wasserstoff, so bietet die Konstruktion und das Verständniss der rationellen Formeln keine Schwierigkeit dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit mehrwerthigen Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, dass die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur mit seiner vollen Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

Ein zweiwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink ...) bindet nicht bloſs zwei Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:

$$\overset{\text{IV}}{C}H_3.\overset{\text{IV}}{C}H\overset{\text{II}}{O} \qquad CH_3.C\overset{\text{II}}{O}.CH_3$$

Aldehyd — Dimethylketon.

Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch bloſs durch eine Affinität mit dem Kohlenstoff verbunden zu sein, wie in den Alkoholen, Säuren ....

$$CH_3.\overset{\text{II}}{O}H \qquad \overset{\text{I}}{H}\overset{\text{IV}}{C}\overset{\text{II}}{O}.\overset{\text{II}}{O}H$$

Holzgeist — Ameisensäure.

Endlich ist noch der Fall möglich, dass der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist, z. B. in den Aethern:

$$CH_3.\overset{\text{II}}{O}.CH_3$$

Dimethyläther.

Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie CH_4O, $C_2H_6O_2$, $C_3H_8O_3$, $C_4H_{10}O_4$, die weit auſserhalb der Grenze C_nH_{2n+2} zu liegen scheinen. Wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe als CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ... sind nicht möglich, und eine direkte Anlagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper $CH_4\overset{\text{II}}{O}$ erschiene sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoffe. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan CH_4 ein Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest $CH_3.O—$ mit einer freien Affinität am Sauerstoffe, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch gröſserer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als vier Atome Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin $CH_5N = CH_3.\overset{\text{III}}{N}H_2$.

Dem Wasserrest HO (Hydroxyl) begegnet man häufig in den Formeln der organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass, einige wenige Fälle ausgenommen, ein Kohlenstoffatom nur *ein* Hydroxyl zu binden vermag. Verbindungen wie:

$$CH_4O_2 = CH_2(OH)_2; \quad CH_4O_3 = CH(OH)_3$$

sind nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:

$$C\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases} \quad C\begin{cases}H\\H\\H\\OCH_3\end{cases} \quad C\begin{cases}H\\H\\OCH_3\\OCH_3\end{cases} \quad C\begin{cases}H\\OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{cases} \quad C\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\\OCH_3\end{cases}$$

Es können also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. Bedingung dabei ist nur, dass auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes ebenfalls an Kohlenstoff gebunden sind. Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe an mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten, scheinen im Allgemeinen nicht existenzfähig zu sein. Es gelingt z. B. nicht, einen Alkohol $CH_2 : CH(OH)$ darzustellen. Derselbe setzt sich, im Momente des Freiwerdens, sofort um zu Aldehyd $CH_3.CHO$.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier Verbindungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenzfähig, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure:

$$CH_2S_3 = CS(SH)_2$$

kann in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoffverbindungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu drei Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, seine vierte Affinität muss aber dann durch ein negatives Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.

$$S(CH_3)_3J, \quad S(CH_3)_3(OH), \quad S(CH_3)_3(NO_3).$$

Es ist nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu verbinden.

Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die betreffende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, Brom, Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:

$(CH_3)_2\overset{II}{S}$ Methylsulfid, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}O$ Methylsulfoxyd, $(CH_3)_2\overset{VI}{S}O_2$ Methylsulfon,

$CH_3(\overset{II}{S}H)$ Methylsulfhydrat, $(CH_3)\overset{IV}{S}O(OH)$ Methylsulfinsäure, $CH_3.\overset{VI}{S}O_2(OH)$ Methylsulfonsäure.

Verbindungen, wie $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Cl_2$, $(CH_3)_2\overset{IV}{S}Br_2$, können existiren, nicht aber $(CH_3)_2\overset{VI}{S}Cl_4$, weil es wohl eine Verbindung SCl_4 giebt, nicht aber SCl_6. Dagegen sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel: $(CH_3)_2SO_2$, $(CH_3)\cdot SO_2\cdot(OH)$ recht beständig, wie ja auch SO_2 und SO_3 beständiger sind als die Verbindung von Schwefel mit Chlor.

Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder drei Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:

$CH_3.\overset{III}{N}H_2$ Methylamin $OC:\overset{III}{N}H$ Cyansäure $HC\vdots\overset{III}{N}$ Blausäure.

Oder das Stickstoffatom bindet zwei bis drei Atome Kohlenstoff:

$HN<^{CH_3}_{CH_3}$ Dimethylamin $CH_3.N<^{CH_3}_{CH_3}$ Trimethylamin.

Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff zu binden:

$(CH_3)_4NJ$ $(CH_3)_4N(OH)$.

In den Isonitrilen ist der fünfwerthige Stickstoff mit vier Affinitäten an Kohlenstoff gebunden:

$CH_3.\overset{V}{N}\vdots C$
Isoacetonitril.

Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äufsert sich ferner in der Fähigkeit der Alkoholbasen:

$CH_3\overset{III}{N}H_2$ $(CH_3)_2\overset{III}{N}H$ $(CH_3)_3\overset{III}{N}$,

direkte Verbindungen mit Säuren und mit Alkoholjodüren u. s. w. einzugehen:

$(CH_3)\overset{V}{N}H_2.HCl$ $(CH_3)_2\overset{V}{N}H.HCl$
$(CH_3)NH_2.CH_3J = (CH_3)_2.NH.HJ$.

Hängt der Stickstoff vermittelst einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen Affinitäten, aufser durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden werden. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreiwerthigem) und Nitroverbindungen (mit fünfwerthigem) Stickstoff:

$(CH_3)_2.\overset{III}{N}.(\overset{III}{N}O)$ Nitrosodimethylamin $CH_3.\overset{V}{N}O_2$ Nitromethan.

Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber, im Allgemeinen, wie der Stickstoff. Er vermag höchstens vier Atome Kohlenstoff zu binden:

$CH_3.PH_2$ $(CH_3)_2PH$ $(CH_3)_3P$ $(CH_3)_4PJ$.

Während aber die Stickstoffverbindung $CH_3.NH_2$ eine starke Base ist und sich begierig mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung $CH_3.PH_2$ kaum als Base zu betrachten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied statt, wie zwischen NH_3 und PH_3. Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als die entsprechenden stickstoffhaltigen. Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$ verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie HJ, aber dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:

$(CH_3)_3\overset{V}{P}O$ $(CH_3)_3\overset{V}{P}S$.

Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:

$(CH_3)\overset{III}{P}H_2$ $CH_3.\overset{V}{P}O(OH)_2$
$(CH_3)_2\overset{III}{P}H$ $(CH_3)_2.\overset{V}{P}O(OH)$

sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sind, gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intakt bleiben und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängende Gruppen (oder Reste) werden Radikale genannt. Diese Radikale erinnern an ähnliche Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der Weingeist C_2H_6O enthält den Sauerstoff als Wasserrest (Hydroxyl) OH und hat daher folgende rationelle Formel:

$$CH_3.CH_2.OH = \begin{array}{ccc} C & & O \\ & HH & \\ HHH & & H \\ & C & \end{array}.$$

Im Weingeist bildet nun die Gruppe $C_2H_5 = CH_3.CH_2$ — ein solches „Radikal", das sich in die verschiedenartigsten Kombinationen bringen lässt. Es enthält *eine* freie Affinität, vermöge deren es mit anderen Körpern in Verbindung tritt. Der Weingeist verbindet sich leicht mit HJ zu Aethyljodid C_2H_5J; dieses setzt sich leicht mit Silbernitrat zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak zu Aethylaminnitrat. Diese Reaktionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen in der Mineralchemie.

$C_2H_5.OH + HJ = C_2H_5J + H_2O$	$K.OH + HJ = KJ + H_2O$
$C_2H_5J + AgNO_3 = C_2H_5.NO_3 + AgBr$	$KJ + AgO_3 = K.NO_3 + AgJ$.
$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = (C_2H_5.NH_2).NO_3$	

In den angeführten Fällen bleibt das „Radikal" C_2H_5 (Aethyl) stets verbunden und wandert aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reaktionen.

Wir unterscheiden einwerthige Radikale (wie das Aethyl), die nur ein Atom Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit einem Atom Wasserstoff, Chlor etc. verbinden, und mehrwerthige Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwerthig sind.

Zweiwerthiges Radikal: C_2H_4 Aethylen.

$C_2H_4.O$	$Mg.O$
$C_2H_4(OH)_2 + 2HBr = C_2H_4.Br_2 + 2H_2O$	$Mg(OH)_2 + 2HBr = MgBr_2 + 2H_2O$.
$C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_4 + 2AgBr$	$MgJ_2 + 2C_2H_3O_2.Ag = (C_2H_3O_2)_2Mg + 2AgJ$
$(C_2H_3O_2)_2C_2H_4 + Ba(OH)_2 = C_2H_4(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba$.	$(C_2H_3O_2)_2Mg + Ba(OH)_2 = Mg(OH)_2 + (C_2H_3O_2)_2Ba$.

Dreiwerthiges Radikal: C_3H_5 Allyl.

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HJ = C_3H_5.J_3 + 3H_2O$$
$$C_3H_5J_3 + 3K.CN = C_3H_5(CN)_3 + 3KJ.$$

Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerader Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, in einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale enthalten aufser Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente. Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstandsfähiger ist das Radikal. Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Propyl C_3H_7 und besonders Phenyl C_6H_5 sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer in denselben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Aber schon im Acetyl $C_2H_3O = CH_3.CO$ trennen sich bei vielen Reaktionen die Kohlenstoffatome von einander. [Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO.OH$ wird durch den elektrischen Strom in $(CH_3)_2$, CO_2, H und beim Glühen mit Kalk in $CO_2 + CH_4$ gespalten]. Noch leichter erfolgt das Zerfallen von gechlortem Acetyl. Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = CCl_3.CO.OH$ zerlegt sich schon beim Kochen mit Natronlauge: $CCl_3.CO.OH = CO_2 + CHCl_3$.

Die blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heifsen Alkoholradikale, Alkyle. Sie haben einen mehr positiven (basischen) Charakter und erinnern in ihrem Verhalten eher an Metalle, deren Oxyde schwache Basen sind. Radikale aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, heifsen Säureradikale. Sie besitzen einen negativen (sauren) Charakter.

Uebersicht einiger Alkoholradikale.

Einwerthige.		Zweiwerthige.	Dreiwerthige.
CH_3 Methyl	C_6H_5 Phenyl	CH_2 Methylen	C_3H_5 Allyl
C_2H_5 Aethyl	$C_7H_7 = \{C_6H_5.CH_2$ Benzyl	C_2H_4 Aethylen	
C_3H_7 Propyl	$C_7H_7 = \{C_6H_4.CH_3$ Tolyl	C_3H_6 Propylen	
C_4H_9 Butyl	$C_{10}H_7$ Naphtyl	. . . .	
C_5H_{11} Amyl			
C_6H_{13} Hexyl			
. . . .			
$C_{16}H_{33}$ Cetyl.			

Uebersicht einiger Säureradikale.

Einwerthige.	Zweiwerthige.
$CHO = H.CO$ Formyl	CO = Carbonyl
$C_2H_3O = CH_3.CO$ Acetyl	C_2O_2 = —CO.CO— Oxalyl
$C_3H_5O = C_2H_5.CO$ Propionyl	$C_2H_2O = CH_2.CO$ Glykolyl
$C_4H_7O = C_3H_7.CO$ Butyryl	$C_3H_4O = C_2H_4.CO$ Laktyl
$C_5H_9O = C_4H_9.CO$ Valeryl	$C_3H_2O_2 = CO.CH_2\,CO$ Malonyl
—	$C_4H_4O_2 = CO.C_2H_4.CO$ Succinyl
$C_7H_5O = C_6H_5.CO$ Benzoyl	$C_8H_4O_2 = CO.C_6H_4.CO$ Phtalyl.

In allen Säureradikalen ist der Sauerstoff stets mit beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden.

Von besonderem Interesse in der organischen Chemie sind noch folgende Radikale:

1. Cyan CN. Dieser einwerthige Rest vermag sich vermittelst des Kohlenstoffatomes N≡C— oder vermittelst des Stickstoffes —N≡C an andere Kohlenstoffatome anzulagern. Im ersten Falle hält das Cyan dreiwerthigen, im zweiten Falle fünfwerthigen Stickstoff.

2. Nitro $NO_2 = O:\overset{|}{N}:O$. In dieser einwerthigen Gruppe sind von den fünf Affinitäten des Stickstoffes vier durch die zwei Sauerstoffatome gesättigt. Die (aus der Mineralchemie bekannte) Nitrogruppe NO_2 ist von saurem Charakter.

3. Nitroso, Nitrosyl NO. Gebildet aus dreiwerthigem Stickstoff und zweiwerthigem Sauerstoff. Der Rest NO ist also einwerthig und lagert sich an den Kohlenstoff vermittelst der freien Affinität des Stickstoffes an.

4. Amid NH_2. Einbasisches Radikal von stark basischem Charakter.

5. Sulfuryl, Sulfon = SO_2. Stark saurer, zweiwerthiges Radikal, sechswerthigen Schwefel enthaltend. Ist die SO_2-Gruppe mit ihren beiden Affinitäten an Kohlenstoff gekettet, so heifst das Derivat Sulfon. Ist nur eine Affinität an Kohlenstoff, die andere an den Wasserstoff des HO (Hydroxyl) gebunden, so hat man es mit einer Sulfonsäure zu thun.

$(C_2H_5)_2.\overset{VI}{S}O_2$	$C_2H_5.\overset{VI}{S}O_2.OH$
Diäthylsulfon	Aethylsulfonsäure.

6. Sulfin = $\overset{IV}{S}O$. Zweiwertbiger Rest mit vierwerthigem Schwefel. Hängt die Gruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, so bezeichnet man das Derivat als Sulfoxyd. (Konsequenter wäre es, solche Derivate als Sulfine zu benennen. Allein dieser Name ist schon für jene Derivate üblich, in denen vierwerthiger Schwefel mit drei Alkoholradikalen verknüpft ist).

Derivate des Restes SO.OH heifsen Sulfinsäuren.

$(CH_3)_2SO$	$(CH_3)_3SJ$	$CH_3.SO.OH$
Dimethylsulfoxyd	Trimethylsulfinjodid	Methylsulfinsäure.

Der Annahme von Radikalen liegen rein praktische Rücksichten zu Grunde. Um nicht jede rationelle Formel bis in die letzten Einzelatome auflösen zu müssen, bedient man sich der Radikale. Es gelingt auf diese Weise die Schreibweise der Formeln sehr erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dieselben frei existiren können (wie C_2H_4, CO) oder nicht (wie CH_3, C_2H_5 . . .), ist vollkommen gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radikal ein sehr dehnbarer Begriff. Im Holzgeist CH_4O nimmt man gewöhnlich das Radikal Methyl CH_3 an und betrachtet den Holzgeist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also = $CH_3.OH$. Denkt man sich nun vom Holzgeist ein Wasserstoffatom losgelöst, so bleibt ein Rest CH_3O, der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Affinität am Kohlenstoff, sondern vermittelst einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen

Elementen verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues Radikal, das als Methoxyl bezeichnet wird.

```
    C              C
   | |            ---
  H H H ·       H H H __|
  Methyl        Methoxyl O
```

Substitution.

Geht man von den Kohlenwasserstoffen als den Stammsubstanzen aller übrigen organischen Verbindungen aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen ableiten durch Vertretung des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elemente (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wie der Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO_2 (Nitro), Amid (NH_2) — so zeigen die Derivate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz und werden dann Substitutionsprodukte genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der Sauerstoff durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der Stickstoff durch Phosphor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der Substitution (Metalepsie) schliefst jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in sich. In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind ebenfalls kräftige, einbasische Säuren, wie die Essigsäure selbst.

$CH_3.CO_2H$	$CH_2Cl.CO_2H$	$CHCl_2.CO_2H$	$CCl_3.CO_2H$
Essigsäure	Monochloressigsäure	Dichloressigsäure	Trichloressigsäure.

Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der normalen Säure erstreckt sich nicht blofs auf eine übereinstimmende Zusammensetzung der Salze, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind mehrere Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäure.

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz und Substitutionsprodukten in der aromatischen Reihe. Dort zeigen nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die Amido- und namentlich die sehr zahlreichen Nitroderivate.

$C_6H_5.CO_2H$	$C_6H_4Cl.CO_2H$	$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	$C_6H_4(NH_2).CO_2H$
Benzoësäure	Chlorbenzoësäure	Nitrobenzoësäure	Amidobenzoësäure.

Die Nitrobenzoësäure ist eine kräftige einbasische Säure wie die Chlorbenzoësäure. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kochen mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gleicher Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die Amidobenzoësäure verbindet sich mit Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element und es kann daher überraschen, dass beim Eintritt desselben an die Stelle von intifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat noch viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodukten sind die charakteristischen Eigenschaften des substituirenden Elementes verdeckt: alle drei gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trotzdem das Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn wir bedenken, dass die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich nicht aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des Chlors in den Substitutionsprodukten doch geltend macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen werden kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der Basen.

Im Anilin können fünf Atome Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten werden.

$C_6H_5.NH_2$	$C_6H_4Cl.NH_2$	$C_6H_3Cl_2.NH_2$	$C_6H_2Cl_3.NH_2$	u. s. w.
Anilin	Monochloranilin	Dichloranilin	Trichloranilin	

Das Anilin ist ein Körper von ausgesprochen basischer (positiver) Natur. Das Monochloranilin ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das Dichloranilin verbindet sich noch mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das Trichloranilin endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht verbindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.

Die Nitrogruppe NO_2 ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate

des Methans CH_4 (z. B. CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$) oder Aethans C_2H_6 etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:

$CH_3.CH_3$	$CH_3.CH_2(NO_2)$	$CH_3.CH(NO_2)_2$
Aethan	Nitroäthan	Dinitroäthan

Im Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoësäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoësäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das Dinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Dichloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

Die Amidogruppe NH_2 ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan CH_4 ein Wasserstoffatom durch Amid, so entsteht das stark basische Methylamin $CH_3.NH_2$. Wenn auch Amidoessigsäure $CH_2(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoësäure etc. sich noch mit Basen verbinden, so geht ihnen doch bereits die saure Reaction der Stammsubstanzen ab (die Amidosäuren schmecken süfs), und sie verbinden sich auch — wie die Basen — mit Säuren.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente Schwefel, Selen, Tellur, so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um ebenso viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.

$C_2H_5.OH$	$CH_3.CO_2H$	$C_6H_5.CO_2H$	
Alkohol	Essigsäure	Benzoësäure	
$C_2H_5.SH$	$CH_3.COSH$	$C_6H_5.COSH$	$C_6H_5.CS_2H$
Mercaptan	Thioessigsäure	Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend sehen wir das Mercaptan sich viel leichter mit Metalloxyden (besonders HgO, CuO, PbO . .) verbinden, als den Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besonders starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit solchen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon, so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.

$N(C_2H_5)_3$	$P(C_2H_5)_2$	$As(C_2H_5)_3$	$Sb(C_2H_5)_3$
Triäthylamin	Triäthylphosphin	Triäthylarsin	Triäthylstibin.

Das Triäthylamin ist eine starke Base. Triäthylphosphin verbindet sich — obwohl schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Chlor, Sauerstoff, Schwefel . . .) aufzunehmen. Triäthylarsin und Triäthylstibin verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist in ihnen aber dermafsen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituirenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.

$N(C_2H_5)_4J$	$P(C_2H_5)_4J$	$As(C_2H_5)_4J$	$Sb(C_2H_5)_4J$
$N(C_2H_5)_4(OH)$	$P(C_2H_5)_4(OH)$	$As(C_2H_5)_4(OH)$	$Sb(C_2H_5)_4(OH.)$

Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Oxydhydrate, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch blofse qualitative Reaktionen fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher von den vier Körpern jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung von Alkoholradikalen $(C_2H_5)_4$, welche bewirkt, dass die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch die (basischen) Eigenschaften des Radikals Aethyl (C_2H_5).

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, bei der Substitution Analogie in den Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

Homologie.

Unter homologen Verbindungen versteht man solche, welche durch Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl (CH_3) sich von einander ableiten lassen und in ihrem Verhalten übereinstimmen. Da CH_3 an die Stelle von H tritt, so unterscheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um $n(CH_2) = n(CH_3 - H)$ (Schiel,

A. 43, 107; 110, 141; GERHARDT, *Gr.* 1, 123). Wird in dem Sumpfgas CH_4 ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten, so entsteht das Aethan $CH_3(CH_3) = C_2H_6$. Aus diesem geht das Propan $C_2H_5(CH_3)$ hervor u. s. f. Wir erhalten auf diese Weise die ganze homologe Reihe der schon früher erwähnten Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Diese Formel deutet schon an, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden um CH_2 unterscheidet. Dasselbe bemerken wir an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. Aus dem Aethylen $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ entsteht das Propylen $C_3H_6 = CH_2 : CH(CH_3)$; aus dem Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$ das Allylen $C_3H_4 = CH \vdots C(CH_3)$ etc. Aber auch alle übrigen Kohlenstoffverbindungen, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in homologe Reihen ordnen:

Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ . . .
Säuren: $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-2}O_2$, $C_nH_{2n-4}O_2$ . . .
Nitrile: $C_nH_{2n-1}N$, $C_nH_{2n-3}N$, . . . etc.

Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein Methylradikale an die Stelle von Wasserstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergiebt sich dies sehr augenscheinlich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}:

C — C — C C — C C — C
HHHH | HHH HHH | HHH | HH HHH | HHH | HH | HH | HHH
C C C C

Methan Aethan Propan Butan.

Vom Propan C_3H_8 angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlenstoffatom sich in der Mitte die Differenz CH_2 anhäuft, während an beiden Endpunkten stets zweimal der Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbindungen ist, dass sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer homologen Reihe ermittelt, so kennt man damit im großen Ganzen das Verhalten aller übrigen Homologen. Durch diesen äußerst wichtigen Umstand wird das Studium der zahllosen organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas Aehnliches bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürlichen" Systeme. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnte. In der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elementen von gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B. LiOH, NaOH, KOH, oder NaHS, KHS etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bis zum letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen, dass ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische Eigenthümlichkeiten unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindungen gewahren wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Aehnlichkeiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. Ganz wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerken wir, dass auch bei den homologen organischen Verbindungen das Molekulargewicht steigt, und zwar hier ganz stetig um $nCH_2 = n \times 14$. Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, seine Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: Ameisensäure CH_2O_2 und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die homologe Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure bestehenden Stearinlichte) äußerlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger ist die Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure und von ihr leiten sich fast alle dieselben Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

Bei den Kohlenwasserstoffen sind die durch eine allgemeine Formel (wie C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} . . .) ausdrückbaren Glieder einer Reihe homolog und in den Eigenschaften analog. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen außer Wasserstoff noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn diese anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Propionsäure $C_3H_6O_2$ und Essigsäuremethylester $C_3H_6O_2$ unterscheiden sich beide von der Essigsäure $C_2H_4O_2$ um $1CH_2$, beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von CH_3 an die Stelle von H hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homolog und in den Eigenschaften mit der letzteren Säure übereinstimmend.

$CH_3(CO.OH)$	$CH_3.(CO.OCH_3)$	$CH_3.CH_2.COOH$
Essigsäure	Essigsäuremethylester	Propionsäure.

In der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind beide Atome Sauerstoff an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden und die freie Affinität des Sauerstoffes durch Wasserstoff gesättigt, während im Essigsäuremethylester das eine Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist, die empirischen Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender spricht dafür das folgende Isomerieverhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper die Formel C_3H_6O festgestellt worden. Damit ist jedoch über die Natur des Körpers nicht sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen $C_nH_{2n}O$, den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ oder den Ketonen $C_nH_{2n}O$ angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie in dem Körper der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff verbunden ist:

$CH_2:CH.CH_2.OH$	$CH_3.CH_2.CHO$	$CH_3.CO.CH_3$
Allylalkohol	Propionaldehyd	Dimethylketon.

Der systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleichartige Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt — wenn man von den einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) ausgeht und nun konsequent den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stöfst man sehr bald auf isomere Körper. Vom Propan C_3H_8 leiten sich zwei Butane C_4H_{10} ab:

		(4) CH_3
$CH_3.CH_2.CH_3$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.\dot{C}H.CH_3$
1 2 3	(4) 1 2 3	1 2 3
Propan	Normalbutan	Isobutan

je nachdem nämlich am ersten (oder, was dasselbe ist, am dritten) Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff durch Methyl, oder am zweiten, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im letzteren Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um so mehr wächst die Zahl der Isomeren.

		(4) CH_3
$CH_3.CH_2.CO.OH$	$CH_3.CH_2.CH_2.COOH$	$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$
1 2 3	(4) 1 2 3	1 2 3
Propionsäure	Normalbuttersäure	Isobuttersäure.

		CH_3	CH_3
$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2CO_2H$;	$CH_3.\dot{C}H.CH_2.CO_2H$;	$CH_3.CH_2.\dot{C}H.CO_2H$
Normalbuttersäure	Normalvaleriansäuse	Isovaleriansäure	Methyläthylessigsäure
1	2	3	4

		CH_3	CH_3
CH_3	CH_3	$\dot{C}H_2$	$CH_3.\dot{C}.CO_2H$
$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$	$CH_3.CH_2.\dot{C}H.CO_2H$ =	$CH_3.\dot{C}H.CO_2H$	$\dot{C}H_3$
Isobuttersäure	Methyläthylessigsäure		Trimethylessigsäure.
	4		5

Von der Propionsäure leiten sich nur zwei Säuren $C_4H_8O_2$ ab, von den beiden Buttersäuren $C_4H_8O_2$ aber vier Säuren $C_5H_{10}O_2$. Von der Normalbuttersäure leiten sich drei Säuren $C_5H_{10}O_2$ ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasserstoff, in einer der beiden Methylgruppen, zu einer und derselben Methyläthylessigsäure, deren Bildung auch von der Normalbuttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung des einen Wasserstoffatomes an dem Kohlenstoffatom $-\overset{|}{C}H-$ führt aber zur vierten Säure $C_5H_{10}O_2$.

Noch früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen und zwar um so früher, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.

C_4H_{10} existirt in zwei Formen,
C_4H_8 „ „ drei „ .

Vom Acetylen $CH \vdots CH$ scheint sich nur ein Glied C_3H_4 abzuleiten, nämlich $CH_3.C \vdots CH$. Es giebt aber zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4, weil man die Affinitäten zwischen den drei Kohlenstoffatomen auch anders vertheilen kann:

$$\underset{(1)}{CH_3.C \vdots CH} \quad \text{und} \quad \underset{(2)}{CH_2:C:CH_2}.$$

Beide Kohlenwasserstoffe sind homolog mit Acetylen, obgleich nur die Formel des ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch CH_3 wahrnehmen lässt. Beide Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit vier Atomen Chlor, Brom,

Jod. Beide verhalten sich gleich gegen H_2SO_4, HJ etc. und zeigen nur in ihrem Verhalten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das Allylen (1)$CH_3.C:CH$ giebt nämlich, ganz wie das Acetylen, einen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem Allylen (2) $CH_2:C:CH_2$ ab. Das Letztere enthält eben nicht ein an dreifach gebundenen Kohlenstoff geknüpftes Wasserstoffatom, wie Acetylen $CH:CH$ und Allylen (1) $CH_3.C:CH$. Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders übereinstimmend.

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine homologe Reihe organischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan C_2H_6 entsteht gechlortes Aethan C_2H_5Cl. $C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$. Das gechlorte Aethan tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc. $C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$. Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über. $C_2H_5Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$. Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln zunächst in Aldehyd $C_2H_4O(C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O)$ und dann in Essigsäure $C_2H_4O_2(C_2H_4O + O = C_2H_4O_2)$ übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für ein Glied der Reihe C_nH_{2n+2} ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, dass ähnliche Umwandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, was nun auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:

$CH_4 + Cl_2 = CH_3.Cl + HCl$;	$CH_3Cl + KHS = CH_3.SH + KCl$;
$C_2H_6 + Cl_2 = C_2H_5Cl + HCl$;	$C_2H_5Cl + KHS = C_2H_5.SH + KCl$;
$C_3H_8 + Cl_2 = C_3H_7Cl + HCl$;	$C_3H_7Cl + KHS = C_3H_7.SH + KCl$;
$CH_3.Cl + H_2O = CH_3.OH + HCl$;	$CH_3.OH + O = CH_2O + H_2O$.
$C_2H_5.Cl + H_2O = C_2H_5.OH + HCl$;	$C_2H_5.OH + O = C_2H_4O + H_2O$.
$C_3H_7.Cl + H_2O = C_3H_7.OH + HCl$;	$C_3H_7.OH + O = C_3H_6O + H_2O$.

Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind also die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$, aus diesen die Mercaptane $C_nH_{2n+2}S$ und Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ hervorgegangen, die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ gehen in die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ über, letztere in die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ etc.

Aus der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise neue Reihen von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich homolog sind. Diejenigen Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander übergeführt werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, nennt man heterologe Verbindungen. Ordnet man die Kohlenstoffverbindungen in homologe Reihen und fügt die heterologen Reihen an einander, so kommt man zu einer Totalübersicht aller organischen Verbindungen. In diesem System hat jeder Körper seinen bestimmten Platz und ist damit der allgemeine Charakter desselben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, natürlich vorkommenden Kohlenstoffverbindungen ist gegenüber jener der genau klassificirten Körper eine sehr geringe und jene Zahl nimmt fortwährend ab. Aus den Umwandlungen und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Konstitution suchen wir uns eine Anschauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir stellen also eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische Versuche. Ist die künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das System eingereiht. Zu den einstweilen aufserhalb des Systems stehenden Körpern gehören die meisten Alkaloïde und Zuckerarten. Die Umwandlungen eines so werthvollen Körpers, wie das Chinin, sind zu wenig erforscht, um zu einer rationellen Formel für dasselbe zu führen und wir sind daher von der künstlichen Darstellung dieses Körpers noch weit entfernt.

Sehr treffend erläutert GERHARDT (*Gr.* 1, 127) die Klassificirung der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen durch ein Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen und alle Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so giebt die Vertikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte ist a priori vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der organischen Chemie. Gesetzt es fehle in der obigen Tabelle (s. oben) das Glied $C_3H_8O = C_3H_7.OH$, so giebt uns die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Er muss durch Oxydation in ein Aldehyd $C_nH_{2n}O$ und dann in die Säure $C_3H_6O_2$ übergehen. Die Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper C_3H_8O aus dem Kohlenwasserstoff C_3H_6 künstlich dargestellt werden kann.

Ueberblicken wir das System der organischen Chemie, wie es uns gegenwärtig vorliegt, so gewahren wir in demselben noch viele Lücken. Allein die Ausfüllung dieser Lücken ist nur noch eine Frage der Zeit. Die Aufsuchung und Darstellung der fehlen-

den Körper hat nur in einigen Reihen noch einen besonderen Werth. Im Allgemeinen tritt das Interesse an homologen Verbindungen zurück im Verhältnisse zur Auffindung neuer homologer Reihen oder von neuen Verknüpfungen der schon bekannten Reihen.

In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper aufzufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

I. Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen Körper $C_5H_{12}O$ entdeckt, der dem Weingeist C_2H_6O homolog war. Der Weingeist siedet bei 78°, der (Isoamyl-)Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 132°. Beim Destilliren des Fuselöls von verschiedener Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von 78° auf 132° steigt: es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine bei homologen Verbindungen häufig konstatirte Erscheinung, dass der Siedepunkt der homologen Glieder regelmäſsig um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der Amylalkohol $C_5H_{12}O$ ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe, dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöls auch aus Homologen des Weingeistes beständen. Für deren Siedepunkte hätte man, da $\frac{133 - 78}{3} = 18^0$ ist:

C_2H_6O	C_3H_8O	$C_4H_{10}O$	$C_5H_{12}O$
78°	96°	114°	132°

Und in der That, als WÜRTZ die um etwa 114° siedenden Antheile der Fuselöle getrennt auffing, gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol $C_4H_{10}O$ aufzufinden. Von demselben Gesichtspunkte geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol C_3H_8O, ebenfalls im Fuselöl, entdeckt.

II. Das Leucin $C_6H_{13}NO_2$ wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zersetzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach war es homolog mit dem Glycin $C_2H_5NO_2$ und dem Alanin $C_3H_7NO_2$. Nun lässt sich aber Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ mit Ammoniak: $C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_2H_5NO_2 + HBr$. War das Leucin wirklich mit Alanin homolog, so brauchte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzunehmen: $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$. HÜFNER (*J. pr.* [2] 1, 6) führte diese Reaktion aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

(Ich muſs im Voraus bemerken, dass ich im Nachfolgenden das Kapitel der physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen nicht erschöpfend behandele. Es sind vorzugsweise solche Angaben aufgeführt, welche sich dazu eignen, Schlüsse auf die Konstitution der organischen Verbindungen ziehen zu lassen.)

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr häufig Regelmäſsigkeiten und Gesetzmäſsigkeiten, die oft einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäſsigkeiten in den Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

Farbe.

Die weitaus gröſste Anzahl organischer Verbindungen ist farblos. Solche Verbindungen, in denen die Nitrogruppe, oder N_2, O_2 vorkommen, sind häufig gefärbt und verhalten sich zuweilen sogar als Farbstoffe. WITT (*B.* 9, 522) nennt jene Stoffe (NO_2, N_2, O_2) Chromophore und Körper, in denen sie vorkommen, Chromogene. Aber erst durch Einführung von OH oder NH_2 wird aus dem Chromogen ein Farbstoff. So ist das Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ ein Chromogen, aber kein Farbstoff. Das Nitrophenol $OH.C_6H_4(NO_2)$ und das Nitranilin $NH_2.C_6H_4(NO_2)$ sind stark gefärbt, während Phenol $OH.C_6H_5$ farblos ist. Die Intensität der Farbe wächst mit der Anzahl der salzbildenden Gruppen (OH, NH_2):

Amidoazobenzol $C_{12}H_9N_2(NH_2)$ hellgelb,
Diamidoazobenzol $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$ orange,
Triamidoazobenzol $C_{12}H_7N_2(NH_2)_3$ braun.

Auch die Salze der Farbstoffe sind meist stärker gefärbt, als die freien Säuren oder Basen. Viele Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) gehen durch Reduktion (Aufnahme von Wasserstoff) in farblose Verbindungen über. Es wird hierbei den Verbindungen meist Sauerstoff entzogen.

Krystallform.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutionsprodukten. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämmtlich

regelmäfsig (ALTH, *A.* 91, 174). $(CH_3.NH_2)Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$; $(C_2H_5NH_2).Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$; $(C_5H_{11}.NH_2)Al.H.(SO_4)_2 + 12H_2O$. Die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Trimethyläthyliums krystallisiren regulär: $(N[CH_3]_4Cl)_2.PtCl_4$; $(N[CH_3]_3[C_2H_5]Cl)_2.PtCl_4$, — aber die Platinsalze von Dimethyldiäthylium, Methyltriäthylium und Tetraäthylium krystallisiren quadratisch (KLEIN, *A.* 181, 368):

$$(N[CH_3]_2[C_2H_5]_2Cl)_2.PtCl_4;\ (N[CH_3][C_2H_5]_3Cl)_2.PtCl_4;\ (N[C_2H_5]_4Cl)_2.PtCl_4.$$

Folgende Naphtalinderivate krystallisiren sämmtlich monoklin (HINTZE, *B.* 6, 177):

$C_{10}H_8.Cl_4$	$C_{10}H_6Br_2.Cl_4$
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$	$C_{10}H_6Cl_2.Br_4$
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	$C_{10}H_6ClBr.Br_4$
$C_{10}H_6Br_2.Br_4$	$C_{10}H_5Br_2Cl.Br_4$.

An den Benzolderivaten beobachtete GROTH (*B.* 3, 449) eine gesetzmäfsige Aenderung der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird. GROTH bezeichnet diese Erscheinung als Morphotropie. Dieselbe besteht in Folgendem.

1. Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO_2 bleiben zwei Axen (a und b) ungeändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird gröfser für jede neu eintretende Gruppe NO_2. Benzol C_6H_6, Phenol $C_6H_5(OH)$, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$, o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$, m-Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ und Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ krystallisiren sämmtlich rhombisch. Das Axenverhältniss ist aber folgendes:

	a	: b :	c
Benzol	0,891	1	0,799
Resorcin	0,910	1	0,549
o-Nitrophenol	0,873	1	(0, 60?)
m-Dinitrophenol	0,933	1	0,753
Pikrinsäure	0,937	1	0,974.

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das Krystallsystem in ein weniger regelmäfsiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:

C_6H_6 — rhombisch	$pC_6H_4Cl_2$ / $pC_6H_4Br_2$	— monoklin
p-Chloranilin	$C_6H_4Cl.NH_2$	— rhombisch
p-Chlortoluidin	$C_6H_3(CH_3)Cl.NH_2$	— monoklin.

An den oben angeführten Naphtalinderivaten beobachtete HINTZE die Axenverhältnisse:

	a	: b :	c
$C_{10}H_8Cl_4$	0,7673	1	0,7003
$C_{10}H_7Cl.Cl_4$	0,7927	1	0,7469
$C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$	0,75214	1	1,1235 .

Ferner ersieht man, dass das Brom beliebig viel Chloratome ersetzen kann, ohne dass die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Natürlich kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül der Verbindung ersetzt, welche das Chlor inne hatte.

Regelmäfsigkeiten in der Krystallform von isomeren Verbindungen u. s. w.: BODEWIG, *J.* 1879, 4.

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. Von den sauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sauerstoff enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aether lösen sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die mehratomigen Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in Wasser, namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe. Von isomeren Verbindungen ist diejenige meist löslicher, welche eine weniger symmetrische Anordnung besitzt (Carnelley, *Phil. Mag.* [5] 13, 180). In der aromatischen Reihe sind z. B. die p-Verbindungen weniger löslich als die isomeren o- und m-Derivate.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in denen er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach einem

einfachen Verhältnisse. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem konstanten Verhältniss (Theilungskoëfficient). Dieser Koëfficient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Koncentration und Temperatur (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *J.* 1869, 45.)

Gramme Bernsteinsäure in 10 ccm (bei 15°) der wässerigen	ätherischen Lösung	Theilungskoëfficient
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0 .

Als praktische Regel ergiebt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen Körper aus einer wässerigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrationel ist, nur einmal und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man wiederholt mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man zwei Körper und zwei Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwischen die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr bemerkenswerth ist die Beobachtung, dass Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich (OUDEMANS, *A.* 166, 74).

	100 Thle.	Alkohol	lösen	= 0,77 Thle. Cinchonin
	100 „	Chloroform	„	= 0,28 „ „
22,8 Thle. Alkohol +	77,2 „	$CHCl_3$	„	= 5,88 „ „ .

RAOULT (*A. ch.* [5] 28, 133) bestimmte den Erstarrungspunkt der wässrigen Lösungen verschiedener organischer Verbindungen. Alle Lösungen enthielten 1 g Substanz auf 100 g Wasser. Der Versuch ergab, dass das Produkt aus dem Molekulargewicht der Substanz und der Verzögerung des Erstarrungspunktes unter 0° (die Molekularverzögerung) eine konstante Zahl ist, nämlich 15,5—22,9; im Mittel = 18,5. Werden also gleiche Moleküle der organischen Substanzen in derselben Wassermenge gelöst, so erfolgt eine gleiche Verzögerung der Erstarrung.

RAOULT schreibt den Elementen ein bestimmtes Verzögerungsvermögen zu und setzt dieses für C = 15; H = 15; O = 30; N = 30. Dann läfst sich die theoretische Molekularverzögerung berechnen. Dieselbe beträgt für eine Verbindung $C_pH_qN_rO_s$:

$$\frac{15 . p + 15 . q + 30 . r + 30 . s}{p + q + r + s} .$$

		Molekulargewicht	Verzögerungs-koëfficient	Molekularverzögerung beobachtet	berechnet
Alkohole:	CH_4O	32	—0,541	17,3	17,5
	C_2H_6O	46	0,376	17,3	16,6
	$C_4H_{10}O$	74	0,232	17,2	16,0
	$C_3H_5(OH)_3$	92	0,186	17,1	18,5
Aceton	C_3H_6O	58	0,294	17,1	16,5
Phenol	C_6H_6O	94	0,165	15,5	16,1
Säuren:	CH_2O_2	46	0,419	19,3	21,0
	$C_2H_4O_2$	60	0,317	19,0	18,7
	$C_4H_8O_2$	88	0,212	18,7	17,1
	$C_2H_2O_4$	90	0,255	22,9	22,5
Anilin	C_6H_7N	93	0.164	15,3	16,0 .

Man kann diese Regelmäfsigkeit benutzen, um aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der wässrigen Lösung einer organischen Substanz das Molekulargewicht der Substanz zu berechnen. Die Analyse der Oxalsäure z. B. führt zu einer Formel $(CHO_2)_x$. Also ist die Molekularverzögerung $= \frac{15 + 15 + 2 . 30}{4} = 22,5$. Nun giebt aber der Versuch für den Verzögerungskoëfficienten die Zahl 0,255° und also ist das Molekulargewicht der Säure $= \frac{22,5}{0,255} = 88,3$. Der Formel $C_2H_2O_4$ entspricht das Molekulargewicht 90.

Die im Obigen für wässerige Lösungen angegebenen Regelmäfsigkeiten, finden auch bei anderen Lösungsmitteln statt, die in der Kälte erstarren (RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 73). Die Molekularverzögerung ist bei Ameisensäure für die verschiedensten organischen Verbindungen im Mittel = 28 (für Magnesiumformiat aber = 14), bei Essigsäure = 39

(aber für Magnesiumacetat = 18), bei Benzol = 49 (zuweilen auch = 25), bei Nitrobenzol = 72 (zuweilen auch = 36), bei Aethylenbromid = 118 (zuweilen auch = 58). Wenn man 1 Mol. einer Verbindung in 100 Mol. einer (anderen) flüssigen Verbindung (außer Wasser) löst, so wird der Erstarrungspunkt dieser flüssigen Verbindung um 0,63° erniedrigt (RAOULT *A. ch.* [6] 2, 92).

Diffusion von organischen Verbindugen in wässriger Lösung: J. SCHEFFER, *B.* 15, 788.

Specifisches Gewicht. — Specifisches Volumen.

Als specifisches Volumen bezeichnet man den Quotienten aus Molekulargewicht p und Dichte d, also die Gröfse $\frac{p}{d}$.

1. *Specifisches Volumen fester Körper.* SCHRÖDER (*B.* 10, 848, 1871) hat die specifischen Volume einer Reihe homologer Silbersalze bestimmt und dabei beobachtet, dass die specifischen Volume konstant um etwa 15,8 für jedes CH_2 wachsen:

Silberacetat	$Ag.C_2H_3O_2$	Spec. Vol. =	51,6	Differenz 15,1
Silberpropionat	$Ag.C_3H_5O_2$	„ =	66,7	„ 16,2
Silberbutyrat	$Ag.C_4H_7O_2$	„ =	82,9	„ 16,1
Silberisovalerat	$Ag.C_5H_9O_2$	„ =	99,0	„ 19,8
Silbercapronat	$Ag.C_6H_{11}O_2$	„ =	118,8	„ 2×12,4
Silbercaprylat	$Ag.C_8H_{15}O_2$	„ =	143,6	Mittel = 15,4
Silberoxalat	$Ag_2.C_2O_4$	„ =	60,9	} = 25,8 = 2 × 12,9.
Silbersuccinat	$Ag_2.C_4H_4O_4$	„ =	86,7	

Aehnlich verhalten sich einige Golddoppelsalze:

$(C_2H_5)_2NH.HCl.AuCl_3$	Spec. Vol. =	169,1	} = 2 × 15,6.
$(C_2H_5)_3N.HCl.AuCl_3$	„ =	200,3	

Die ameisensauren Salze von Mg, Ca, Sr, Pb haben das gleiche spec. Volumen wie (2 Mol.) Ameisensäure (SCHRÖDER, *B.* 14, 21) und ebenso haben die Acetate von Mg, Sr, Zn, Cd, Hg, Pb, Mn, Ni dasselbe specifische Volumen wie (2 Mol.) Essigsäure (SCHRÖDER, *B.* 14, 1611):

	Spec. Vol.		Spec. Vol.
$2C_2H_4O_2$	97,5	$Cd(C_2H_3O_2)_2$	98,1
$Mg(C_2H_3O_2)_2$	100	$Hg(C_2H_3O_2)_2$	97,2
$Sr(C_2H_3O_2)_2$	97,9	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	100,0.

Die specifischen Volume vieler Benzolderivate lassen sich als Multipla der *Stere* 5,91 auffassen (SCHRÖDER, *B.* 12, 566, 1613).

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$	= 16 × 5,91 = 94,56	(beob. = 94,3)
Gallussäure	$C_7H_6O_5$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5)
Naphtalin	$C_{10}H_8$	= 19 × 5,91 = 112,29	(beob. = 111,9)
p-Dichlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$	= 17 × 5,91 = 100,47	(beob. = 100,5).

Beziehungen des specifischen Volumens der Körper im festen und flüssigen Zustande: SCHRÖDER, *B.* 14, 2516. Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichtes fester Körper im starren und im flüssigen Zustande: R. SCHIFF, *A.* 223, 250. Es lassen sich keine Gesetzmäfsigkeiten in der Volumveränderung wahrnehmen beim Uebergange der Körper aus dem festen in den flüssigen Zustand (R. SCHIFF).

2. *Specifisches Volumen flüssiger Körper.* Da das spec. Gewicht von Flüssigkeiten sehr von der Temperatur abhängt, so erscheint es erforderlich, um zu Gesetzmäfsigkeiten bei den spec. Volumen zu gelangen, die Bestimmungen des spec. Gewichts bei einer einheitlichen Temperatur vorzunehmen. Als solche hat KOPP (*A.* 46, 212; 92, 1) die Siedetemperatur der Körper vorgeschlagen. Wenn der Siedepunkt einer Verbindung hoch liegt, so ist die Bestimmung des spec. Gewichtes beim Siedepunkte mühsam auszuführen. Man bestimmt dann das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur und ermittelt aufserdem die Ausdehnung des Körpers im Dilatometer (KOPP, *A.* 94, 269).

a b

Fig. 34.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Man benutzt dazu gewöhnlich kugel- oder flaschenförmige Glasgefäfse, die am Halse eine Marke haben. Sehr bequem und genau ist der SPRENGEL'sche Apparat (*Fr.* 13, 162). Eine U-förmige Röhre ist beider-

seits kapillar ausgezogen (Fig. 34). Das Rohr fasst etwa 18 ccm und hat einen äufseren Durchmesser von 11 mm.

Das eine ausgezogene Ende a ist kürzer und am Ende enger ausgezogen, als das längere Seitenrohr b, welches einen inneren Durchmesser von $^1/_2$ mm besitzt. Nahe bei der Biegung hat b einen Strich. Man füllt das Instrument durch Eintauchen von b in die Flüssigkeit und Saugen (durch ein Kugelrohr) bei a. Das gefüllte Instrument kommt in ein Wasserbad von konstanter Temperatur. Durch Berühren von a mit Fliefspapier entfernt man so lange Flüssigkeit aus dem Apparate, bis die Flüssigkeit bei b steht. Ist zu viel Flüssigkeit entfernt worden, so nähert man a einem Glasstab, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt. Bei sehr flüchtigen Substanzen müssen die Haarröhrchen verschlossen werden.

Zur Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkte benutzt R. Schiff (*A.* 220, 78) birnförmige Gefäfse von etwa 10 ccm Inhalt mit kapillar ausgezogenem Halse. Der Rauminhalt des Halses beträgt 0,1 ccm und ist in 50 Theile getheilt. Durch Auswägen mit Quecksilber (von 0^0) erfährt man den genauen Inhalt des Fläschchens bis zum Anfange der Theilung am Halse und ferner den Inhalt des getheilten Theiles des Halses. Das Fläschchen wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und dann in den Dampf derselben Flüssigkeit gebracht. Durch eine kapillare Pipette entfernt man so viel von der Flüssigkeit, bis diese an irgend einer Stelle des getheilten Halses sich befindet. Dann liest man das Volum der Flüssigkeit ab und wägt das Fläschchen. Das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei t^0, gegen Wasser von 4^0, ist dann:

$$P = \frac{P}{V_t \cdot [1 + K(t-4)]}$$

wo P = das Gewicht der Flüssigkeit bedeutet (korrigirt für die verdrängte Luft), V_t = das scheinbare Volumen der Flüssigkeit bei t^0 und K = der Ausdehnungskoëfficient des Glases (= 0,000 021).

Ein ähnliches Verfahren ist bereits früher von Ramsay (*B.* 12, 1024) benutzt worden.

In der Fettreihe nimmt das spec. Gewicht der Glieder einer homologen Reihe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalte ab. Das Gleiche hat Luginin (*A. ch.* [4] 11, 453) an den Homologen des Benzols in der aromatischen Reihe nachgewiesen.

	Spec. Gew, bei 0^0.		Spec. Gew. bei 0^0.
Benzol C_6H_6	0,8995	Xylol C_8H_{10}	0,8770
Toluol C_7H_8	0,8841	Cymol $C_{10}H_{14}$	0,8732

Die Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$ der Reihe C_nH_{2n+2} haben beim Schmelzpunkte fast einerlei spec. Gew. (im flüssigen Zustande). Dasselbe steigt nämlich nur von 0,773 bis auf 0,781 (Krafft, *B.* 15, 1720).

Die specifischen Volume beim Siedepunkte sind für eine beträchtliche Anzahl von Körpern von Kopp bestimmt worden (*A.* 92, 1; 94, 267; 95, 307; 96, 153 und 303; 100, 19). Kopp kam zu folgenden Schlüssen (*A.* 96, 171):

1. Isomere Körper haben gleiches specifisches Volumen:

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	— 63,6	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 85,4
Methylformiat		— 63,4	Aethylformiat		— 85,3
			Methylacetat		— 84,8

2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für jede Zusammensetzungsdifferenz CH_2.

Alkohole:		Differenz	Säuren:		Differenz
CH_4O	— 42,1	20,1	CH_2O_2	— 41,4	22,3
C_2H_6O	— 62,2	3 × 20,6	$C_2H_4O_2$	— 63,7	21,7
$C_5H_{12}O$	— 124,0		$C_3H_6O_2$	— 85,4	21,7
			$C_4H_8O_2$	— 107,1	23,6
			$C_5H_{10}O_2$	— 130,7	

Nach Berthelot (*A. ch.* [3] 48, 322) lässt sich das spec. Volumen einer Verbindung aus dem spec. Volumen ihrer Komponenten berechnen. Der Weingeist C_2H_6O verbindet sich mit Essigsäure $C_2H_4O_2$ zu Essigäther $C_4H_8O_2$, unter Austritt von Wasser.

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Spec. Gew. des Alkohols = 62,2
„ der Essigsäure = 63,7
125,9
„ des Wassers = 18,8
„ des Essigäthers = 107,1 (berechnet)
= 107,6 (beobachtet).

Nach R. SCHIFF (*A.* 220, 316) weichen, bei den Estern $C_nH_{2n}O_2$, die berechneten Zahlen von den beobachteten in sehr weiten Grenzen ab. Subtrahirt man das spec. Vol. der Verbindung von der Summe der spec. Volume der Komponenten, so erhält man für das spec. Vol. des Wassers Werthe von 8,85—24,26, und zwar sind diese Werthe um so kleiner, je gröfser das Molekulargewicht des Alkohols ist.

Spec. Vol. von $C_5H_{10}O_2 + CH_4O$	= 172,86	$C_5H_{10}O_2 + C_2H_6O$	= 192,33
„ „ „ $C_5H_9O_2.CH_3$	= 149,53	$C_5H_9O_2.C_2H_5$	= 173,13
„ „ „ H_2O	= 23,33		= 19,20
„ „ „ $C_5H_{10}O_2 + C_3H_8O$	= 211,42	$C_5H_{10}O_2 + C_4H_{10}O$	= 231,73
„ „ „ $C_5H_9O_2.C_3H_7$	= 198,18	$C_5H_9O_2.C_4H_9$	= 218,90
	= 13,24		= 12,83

Das spec. Gewicht beim Siedepunkte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und ihrer Ester $C_nH_{2n}O_2$ lässt sich annähernd aus der Formel berechnen $\delta_s = \frac{M}{2(n+1).3,542}$, wo M = das Molekulargewicht und n = die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung bedeutet (WIEBE, *B.* 13, 1265). Für Essigsäure $C_2H_4O_2$ ist $\delta_s = \frac{M}{2(8+1).3,542} = 0,941$ (ber. = 0,941).

Neuere, sorgfältig angestellte Beobachtungen von BRÜHL (*A.* 203, 268), THORPE (*Soc.* 37, 378) und WEGER (*A.* 221, 96) haben unzweifelhaft dargethan, dass die obigen Regeln von KOPP keine allgemeine Geltung haben. Namentlich kommt isomeren Körpern nicht das gleiche spec. Gewicht und daher auch nicht das gleiche spec. Volumen zu. Dasselbe beobachtete SCHRÖDER (*B.* 13, 1561). Für gesättigte Verbindungen der Fettreihe findet BRÜHL: 1. dass die sogenannten „normalen" Verbindungen eine gröfsere Dichte haben, als die Iso- und tertiären Verbindungen, oder dass von isomeren Körpern derjenige die gröfste Dichte besitzt, dessen Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen, geraden Linie erstreckt. (Die nachfolgenden spec. Gewichte gelten für 20°, gegen Wasser von 4°.)

$CH_3.CH_2.CH_2.OH = 0,8044$	$CH_3.CH_2.CH_2Br = 1,3520$	$CH_3.CH_2.CH_2J = 1,7427$
$(CH_3)_2.CH.OH = 0,7887$	$(CH_3)_2.CH.Br = 1,3097$	$(CH_3)_2.CHJ = 1,7033$

			Siedep.	μ_α
Normalbutylalkohol	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	= 0,8099	117,2	1,39712
Isobutylalkohol	$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	= 0,8062	107	1,39395
Tertiärer Butylalkohol	$(CH_3)_3.C(OH)$	= 0,7864	83	1,38572.

2. dafs derjenige, isomere Körper die gröfste Dichte besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht.

$CH_3.CH_2.CO_2H = 0,9946$ $CH_3.CH_2.O.CHO = 0,9064$ $CH_3.CO_2.CH_3 = 0,9039.$

3. In gleichem Sinne, wie das spec. Gewicht, ändern sich auch die Siedepunkte und Brechungsindices der isomeren Körper, d. h. Körper von höherem spec. Gewichte haben auch einen höheren Siedepunkt und einen gröfseren Brechungsindex. (Aceton $CH_3.CO.CH_3$ und Propionaldehyd $CH_3.CH_2.CHO$ bilden übrigens eine Ausnahme: Aceton siedet höher als Propionaldehyd, hat aber eine kleinere Dichte und kleineren Brechungsindex als dieser).

Nach R. SCHIFF (*A.* 220, 291) besitzen in der Fettreihe die gesättigten normalen Verbindungen beim Siedepunkte eine geringere Dichte und ein gröfseres Molekularvolumen als die isomeren sekundären Verbindungen. In der aromatischen Reihe haben die Verbindungen mit einer Seitenkette („normale" Verbindungen), beim Siedepunkte, eine gröfsere Dichte und ein kleineres Molekularvolumen als die isomeren Verbindungen mit mehreren Seitenketten.

Durch Vergleichen der Molekularvolume von gesättigten und ungesättigten Verbindungen findet SCHIFF, dass jede doppelte Bindung (jede „Lücke") das Molekularvolumen um 4 erhöht (vgl. WEGER, *A.* 221, 102).

W. LOSSEN (*A.* 214, 81) hat die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der spec. Volume einer genauen Revision unterzogen und ist dabei zu dem Schluss gelangt, dass die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Aldehyde $C_nH_{2n}O$ ein kleineres spec. Volumen haben, als das nach KOPP's Regeln berechnete. Bei den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ fallen aber Theorie und Versuch sehr nahe zusammen.

Nach ZANDER (*A.* 224, 72, 85) nimmt das specifische Gewicht bei 0° der Normalfettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ stetig ab, aber auch die Differenzen in dem specifischen Gewicht nehmen ab.

Alkohole		Differenz
C_2H_6O	0,8063	
		109
C_3H_8O	0,8172	
		62
$C_4H_{10}O$	0,8234	
		56
$C_5H_{12}O$	0,8290	
		38
$C_6H_{14}O$	0,8328	
		33
$C_7H_{16}O$	0,8361	
		26
$C_8H_{18}O$	0,8387	

Säuren		Differenz
CH_2O_2	1,2424	
		1712
$C_2H_4O_2$	1,0712	
		544
$C_3H_6O_2$	1,0168	
		404
$C_4H_8O_2$	0,9764	
		194
$C_5H_{10}O_2$	0,9570	
		125
$C_6H_{12}O_2$	0,9445	
		111
$C_7H_{14}O_2$	0,9334	
		53
$C_8H_{16}O_2$	0,9281	

Bei den Alkoholen $C_nH_{2n}O$ steigt zwar das spec. Gewicht, aber die Differenzen nehmen auch hier ab.

Das spec. Volumen beim Siedepunkte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Säuren $C_nH_{2n}O_2$ steigt anfangs um 22 für $1\,CH_2$, wächst aber dann um 0,1 für je $1\,CH_2$ (Zander, *A.* 224, 76).

Beobachtetes specifisches Volumen:

Alkohole		Differenz
CH_4O	42,6	
		19,7
C_2H_6O	62,3	
		19,0
C_3H_8O	81,3	
		20,5
$C_4H_{10}O$	101,8	
		21,6
$C_5H_{12}O$	123,4	
		22,6
$C_6H_{14}O$	146,0	
		21,9
$C_7H_{16}O$	167,9	
		22,4
$C_8H_{18}O$	190,3	
		22,1

Säuren		Differenz
$C_2H_4O_2$	63,8	
		22,0
$C_3H_6O_2$	85,8	
		22,1
$C_4H_8O_2$	107,9	
		22,2
$C_5H_{10}O_2$	130,1	
		22,3
$C_6H_{12}O_2$	152,4	
		22,4
$C_7H_{14}O_2$	174,8	
		22,5
$C_8H_{16}O_2$	197,3	

Durch Vergleichen der spec. Volume der verschiedenartigsten Körper wurde Kopp darauf geführt, den Elementen, in flüssigen organischen Verbindungen, ein bestimmtes spec. Volumen zuzuschreiben.

Spec. Vol. des Kohlenstoffes = 11
„ „ Wasserstoffes = 5,5
„ „ Sauerstoffes = 7,8, wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist,
„ „ „ = 12,2, wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.
„ „ Chlors = 22,8
„ „ Broms = 27,8
„ „ Jods = 37,5
„ „ Stickstoffes = 2,3 (in den Ammoniakbasen);
„ „ „ = 8,6 (in den Nitroderivaten, $NO_2 = 33$);
„ „ „ = 17 (in den Cyanverbindungen);
„ „ Schwefels = 22,6, wenn der Schwefel mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist.
„ „ „ = 28,6, wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.

Man erhält das theoretische spec. Volumen einer Verbindung durch Addition der spec. Volume der Elemente.

Weingeist $C_2H_5.OH$.
$C_2 = 22$
$H_6 = 33$
$O = 7,8$
$= 62,8$ (berechnet)
$= 62,2$ (beobachtet).

Essigsäure $CH_3.CO.OH$.
$C_2 = 22$
$H_4 = 22$
$O = 7,8$
$O = 12,2$
$= 64,0$ berechnet)
$= 63,7$ (beobachtet).

Bei den aromatischen Verbindungen ist das beobachtete spec. Volumen kleiner als das nach Kopp berechnete (Thorpe).

	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.
C_6H_6	95,9	99,0	$C_6H_5.OH$	103,6	106,8
$C_{10}H_8$	149,2	154,0	$C_6H_5.CH_2.OH$	123,7	128,8

Die Differenz beträgt für C_6H_6, C_7H_8, C_6H_5Cl, $C_6H_5(OH)$, Thymol, Benzoësäure, Gaultheriaöl u. s. w. etwa 3,3, für Naphthol = 11,24, für Anthracen $C_{14}H_{10} = 13,24$, für Phenanthren $C_{14}H_{10} = 12,3$ (Ramsay, *Soc.* 39, 64).

Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese Elemente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich, aus dem spec. Volumen, also aus einer bloſsen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Konstitution von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel C_2H_4O, es hat aber das Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene spec. Volume:

$CH_3.CHO$	$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$
$C_2 = 22$	$C_2 = 22$
$H_4 = 22$	$H_4 = 22$
$O = 12,2$	$O = 7,8$
56,2	51,8.

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel $CH_3.CHO$ und dem Aethylenoxyd die Formel $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$ zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Konstitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische specifische Volumen der Elemente schlugen vor:

Buff (*A. Spl.* 4, 155). Er findet das spec. Volumen der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome —C:C— (in den ungesättigten Verbindungen) etwas gröſser als 11 für jedes C_1. Für zweiwerthigen Schwefel findet er = 27,8—28,8; für vierwerthigen = 22,6; für sechswerthigen = 12,0.

Ramsay (*B.* 12, 1024): Sauerstoff = 3,49 und 5,65; Schwefel = 10,27 und 12,79; Stickstoff in Cyanverbindungen = 8,3; in Basen der Pyridinreihe ungefähr 4,0 und im Pyrrol = 9,12.

Thorpe (*Soc.* 37, 393): Fl = 9,2; Cl = 22,7; Br = 28,1; J = 36,6; Si = 30,3; Ti = 33,6; Sn = 40,8; P = 25,3; As = 26,3; Sb = 28,6.

Nach Schröder (*P.* [N. F.] 14, 15) haben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sobald sie einwerthig gebunden sind, das Atomvolumen („die Stere") 7,0, der doppeltgebundene Sauerstoff das Volumen 14 (= 2.7,0). Demnach berechnet sich z. B. für Weingeist $C_2H_6O = 8 \times 7 = 56,0$ für Aldehyd: $6 \times 7 + 14,0 = 56,0$. Das Atomvolumen (die „Stere") schwankt von 6,7 bis 7,4 und beträgt im Mittel = 7. Im Allgemeinen wächst dasselbe in homologen Reihen mit steigendem Molekulargewicht. Der Stickstoff nimmt im Allgemeinen den Raum von einer Stere ein, und nur wenn er mehrfach an Kohlenstoff gebunden ist, entspricht er zwei Steren. Der einfach gebundene Schwefel entspricht drei Steren, der doppelt an Kohlenstoff gebundene Schwefel vier Steren. Chlor entspricht drei, Brom vier und Jod fünf Steren (Schröder, *P.* [2] 16, 666).

Diese Gröſsen gelten nur für gesättigte Verbindungen. Bei diesen findet Schröder auſserdem, daſs die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, und die entsprechenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$, bei gleicher Temperatur, gleiche Volume haben. — Bei den ungesättigten Verbindungen wächst für jede Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome das Volumen (beim Siedepunkte) um eine Stere 7,1. Es beträgt also das theoretische spec. Volumen für Isoamylen $C_5H_{10} = (5 + 10 + 1) . 7,1 = 113,6$ (gef. 111); für Allylalkohol $C_3H_6O = 78,1$ (gef. = 74), und für Diallyl C_6H_{10} (in welchem zwei Doppelbindungen vorkommen) $= (6 + 10 + 2) . 7,1 = 127,8$ (gef. = 126,9). Bei den Propargylverbindungen haben übrigens die drei Kohlenstoffatome nur ein spec. Volumen $= 4 \times 7,1 = 28,4$. Bei den aromatischen Verbindungen haben die Phenylverbindungen ein völlig übereinstimmendes spec. Volumen mit den entsprechenden Isobutylverbindungen. Das spec. Volumen der sechs Kohlenstoffatome beträgt acht Steren. Das spec. Volumen des Benzols $C_6H_6 = 88,6$ (gef.) $= 14 \times 6,33$. Beim Naphtalin $C_{10}H_8$ entsprechen die zehn Kohlenstoffatome 13 Steren.

Experimentaluntersuchungen über spec. Volume: A. Zander (*A.* 214, 138; 224, 56). Spec. Volume der Formiate: Schröder (*B.* 14, 24); spec. Volume der Ester $C_nH_{2n}O_2$: Elsässer (*A.* 218, 302). Jungfleisch (*J.* 1867, 36): spec. Volumen des Benzols, seiner Chlorderivate und Chloradditionsprodukte. — Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: Mendelejew (*J.* 1858, 29); Tschermak (*A.* 112, 129 und 114, 25); Persoz (*J.* 1865, 29 und 33); Hinrichs (*J.* 1868, 26); R. Hermann (*J. pr.* [2] 13, 395; 17, 49).

Kohäsion.

Bezeichnet s = das spec. Gewicht und a^2 = den Kapillaritätskoëfficienten einer Flüssigkeit, so ist die Kohäsion c: $c = a^2 . s$.

Das Produkt aus dem Molekulargewicht p und der Kohäsion bezeichnet MENDELEJEW (*J.* 1860, 6) als Molekularkohäsion ($= p . a^2 . s$).

Die Molekularkohäsion wächst bei homologen Substanzen proportional der Zunahme des Molekulargewichtes. Die Gröfse, um welche die Molekularkohäsion wächst, ist verschieden in verschiedenen homologen Reihen.

Metamere Substanzen zeigen nahezu dieselbe Molekularkohäsion.

Die Zahl, welche die Molekularkohäsion einer Verbindung ausdrückt, ist nicht gleich der Summe der Molekularkohäsionen der Elemente. Die Zunahme der Kohlenstoffatome z. B. bedingt bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung dieser Zahl.

Der Kapillaritätskoëfficient a^2 wird aus der Höhe (h mm) abgeleitet, bis zu welcher der unterste Meniskus in einer Kapillarröhre vom Radius (r mm) gehoben wird. Es ist nämlich $h = \frac{3a^4}{3a^2 . r + r^3}$ (MENDELEJEW).

WILHELMY (*J.* 1864, 6) bezeichnet als Kapillaritätskoëfficienten (α) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Kontaktlinie (1 mm) kapillar gehoben wird. Dieser Kapillaritätskoëfficient steht zu jenem von MENDELEJEW im Verhältniss $a = \frac{a^2 . s}{2}$.

Nach WILHELMY haben homologe Substanzen gleiche Kapillaritätskoëfficienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem chemischem Charakter gleiche Kapillaritätskoëfficienten.

R. SCHIFF (*A.* 223, 47) hat die Kapillaritätskonstanten a^2 (d. h. die Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius) der Flüssigkeiten beim Siedepunkte bestimmt. Bezeichnet a^2 die Kapillaritätskonstante, s = das spec. Gewicht beim Siedepunkte, m = das Molekulargewicht, so ist die gehobene Molekülzahl:

$$N = \frac{1000 . a^2 . s}{2m}.$$

Eine Vergleichung der Molekülzahlen N ergiebt, dass in Bezug auf die Kapillaritätskonstanten äquivalent ist:

$$C = H_2 \qquad O = H_3 \qquad Cl = H_7,$$

und es können also die Molekülzahlen der Verbindungen durch eine äquivalente Anzahl von Wasserstoffatomen ausgedrückt werden. Die Werthe dieser Wasserstoffatome ergeben sich aus der Gleichung:

$$\log y = 2{,}8155 - 0{,}00728\, x - \log x,$$

wo x = die Anzahl der Wassterstoffatome und y = die gehobene Molekülzahl N bedeutet.

Die Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} (Mesitylen, Propylbenzol, Aethyltoluol) und die Ester $C_6H_{12}O_2$ (Butylacetat, Propylpropionat, Aethylbutyrat, Methylvalerianat) sind kapillär-äquivalent, denn

$$C_9H_{12} = 9 \times 2 + 12 = 30 \text{ und } 6 \times 2 + 12 + 2 \times 3 = 30.$$

Bei den Kohlenwasserstoffen C_9H_{12} ist N = 12,6—13,0 und bei den Estern $C_6H_{12}O_2$ ist N = 12,6—12,9, während nach obiger Gleichung $H_{30} = 13{,}1$ ist.

Reibungskoëfficienten.

STEUDEL (*P.* [2] 16, 383) hat aus der Transpiration der Dämpfe der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Haloïdester $C_nH_{2n+1}R$ die Reibungskoëfficienten (und daraus die Molekulargeschwindigkeit und die relativen Volume der Moleküle) dieser Körper berechnet.

Homologe Verbindungen besitzen nahezu die gleiche Reibungskonstante (LOTHAR MEYER (*P.* [2] 16, 394).

Oberflächenspannung.

In wässrigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe mit gleicher Oberflächenspannung stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem konstanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Gröfse der Spannung (DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 100).

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

AMAGAT (*J.* 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor; allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

Volumenveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. s. w.: BUSSY, BUIGNET (*J.* 1864, 68). Die beim Mischen indifferenter Flüssigkeiten auftreten-

den Volumveränderungen scheinen nur von der Konstitution der Körper abzuhängen (F. D. BROWN, *Soc.* 39, 202).

Transpiration von Flüssigkeiten und Dämpfen.

GRAHAM (*A.* 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten unter dem Druck einer Atmosphäre durch eine Kapillarröhre durchfliefsen, und bezog diese Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. Er fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Transpiration mit steigendem Moleküle wächst.

Alkohole	CH_4O	T = 0,630	Säuren	$C_2H_4O_2$	T = 1,280
	C_2H_6O	= 1,196		$C_4H_8O_2$	= 1,565
	$C_5H_{12}O$	= 3,649		$C_5H_{10}O_2$	= 2,155

PŘIBRAM und HANDL (*P.*, *Beibl.*, 3, 329) bezeichnen als specifische Zähigkeit (Z) den Ausdruck:

$$Z = 100 \cdot \frac{t}{t_w}\cdot$$

wo t und t_w die Durchflusszeiten eines gleichen Volumens einer Flüssigkeit (t) und Wasser (t_w) durch dasselbe Kapillarrohr bedeuten. Sie fanden (*M.* 2, 698), dass:

1. isomere Ester $C_nH_{2n}O_2$ nur annähernd gleiche Zähigkeit besitzen. Dieselbe ist bei den Estern mit höherem Alkoholradikal gröfser als bei den isomeren Estern mit kleinerem Alkoholradikal. Es beträgt die spec. Zähigkeit für gleiche Volume bei 10°

$C_3H_5O_2.CH_3$	31	$C_3H_5O_2.C_2H_5$	36,5
$CHO_2.C_3H_7$	33,5	$C_2H_3O_2.C_3H_7$	37
$C_4H_7O_2.CH_3$.	28,6	$C_4H_7O_2.C_2H_5$	43
$CHO_2.C_4H_9$	34,5	$C_2H_3O_2.C_4H_9$	52.

Je mehr die in den isomeren Estern enthaltenen Alkoholradikale von einander differiren, um so gröfser sind die Unterschiede in der spec. Zähigkeit (für gleiche Volume).

$C_2H_3O_2.CH_3$	26	0,5	$C_4H_7O_2.CH_3$	35,5	10,5
$CHO_2.C_2H_5$	25,5		$CHO_2.C_4H_9$	46	
$C_3H_5O_2.CH_3$	31	2,5	$C_5H_9O_2.CH_3$	40,8	10,6
$CHO_2.C_3H_7$	33,5		$CHO_2.C_5H_{11}$	51,4	

Bei isomeren Estern mit gleichem Alkohol- und Säureradikal haben die Ester mit normalem (primärem) Radikal stets eine gröfsere Zähigkeit als jene mit Isoradikalen.

Normalpropylformiat	33,5	Aethylbutyrat	43
Isopropylformiat	32	Aethylisobutyrat	41
Normalpropylpropionat	48	Propylbutyrat	52
Isopropylpropionat	42	Propylisobutyrat	47,5.

Auch bei den Aldehyden kommt die gröfsere Zähigkeit dem Aldehyd mit normalem Radikal zu. Bei den Halogenestern sind aber die Unterschiede in der Zähigkeit sehr unbedeutend und schwankend.

Normalpropylchlorid	21,5	Normalpropyljodid	47,2
Isopropylchlorid	22	Isopropyljodid	47
Normalpropylbromid	31,3	Normalbutyljodid	58
Isopropylbromid	32	Isobutyljodid	55,5.

Salpetrigsäureester haben stets eine geringere Zähigkeit als die isomeren Nitrokohlenwasserstoffe.

Nitropropan	55,5	Nitrobutan	67
Isonitropropan	47	Isonitrobutan	72
Propylnitrit	25	Butylnitrit	47,5°.

Die absoluten Differenzen zwischen der spec. Zähigkeit der homologen Alkohole und jener der entsprechenden Aldehyde oder Ketone werden bei wachsendem Molekulargewicht immer gröfser.

Bei den ungesättigten Körpern hat der Allylalkohol eine erheblich geringere Zähigkeit als der Propylalkohol, aber die Ester des Allylalkohols besitzen eine etwas gröfsere Zähigkeit als die entsprechenden Ester des Propylalkohols.

Propylalkol	175	Propylchlorid	21,5
Allylalkohol	116	Allylchlorid	22
Propylacetat	37	Propylbromid	31,3
Allylacetat	38,5	Allylbromid	34.

2. In homologen Reihen wächst die Zähigkeit, in höheren Temperaturen, proportional der Zunahme des Molekulargewichtes. Der Zuwachskoëfficient $O = \frac{\Delta Z}{\Delta m}$ ist aber nur dann konstant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein konstantes und nur ein veränderliches Glied enthalten.

3. Der Eintritt von Chlor, Brom, Jod, Untersalpetersäure (NO_2), an die Stelle von Wasserstoff, bewirkt eine Vergröfserung der Zähigkeit. Die Vergröfserung beträgt beim Chlor am wenigsten, mehr bei Brom und Jod, am meisten bei NO_2.

4. Die Zähigkeit hängt ab von der Lagerung der Atome. Sie beträgt z. B. bei den beiden isomeren Toluolderivaten C_7H_7Cl:

bei $C_6H_4Cl.CH_3$ ist $z = 58,5$ (bei 15°), — bei $C_6H_5.CH_2Cl = 84,7$ (bei 15°).

Nach Brühl (*B.* 13, 1530) brauchen isomere, flüssige Körper um so mehr Zeit zum Durchfliefsen durch Kapillarröhren, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices derselben sind. Es steht somit die specifische Zähigkeit der organischen, flüssigen Verbindungen zu deren Konstitution in derselben Beziehung, wie die übrigen physikalischen Konstanten.

Ausflusskoëfficienten homologer Alkohole: Guerout, *J.* 1875, 34.

Transpiration von Dämpfen (Benzol): Lothar Meyer (*P.* [2] 7, 497). Von den Dämpfen der Ester $C_nH_{2n}O_2$ transpiriren beim Siedepunkte und bei 760 mm nahezu gleiche Volume (L. Meyer, Schumann, *P.* [2] 13, 1). Bei den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Haloïdestern $C_nH_{2n+1}R$ nimmt die Transpirationszeit mit steigendem Molekulargewicht zu. Von isomeren Körpern transpiriren die normalen Derivate am langsamsten und die tertiären Derivate am schnellsten (Steudel, *P.* [2] 16, 382).

Siedepunkt.

Bestimmung des Siedepunktes. Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel des Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf desselben. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf — und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeiniglich statt — so wird natürlich der Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem Siedegefäfs herausragende Quecksilberfaden durch die umgebende Luft abgekühlt wird. Man nimmt deshalb die Bestimmung des Siedepunktes in langen Siedekölbchen (Fig. 35) vor, welche es gestatten, den Quecksilberfaden des Thermometers vollständig in den Dampf des siedenden Körpers einzutauchen.

Fig. 35.

Fig. 36.

Hochsiedende Körper verlangen natürlich lange Siedekölbchen und daher auch entsprechend viel Substanz. Stehen aber von dieser nur kleine Mengen zu Gebote, und muss man in kleinen Kölbchen destilliren, so benutzt man abgekürzte Thermometer, die über dem Quecksilbergefäfs eine Erweiterung haben, und wo die Theilung gleich mit 100° anfängt (Zincke, *A.* 161, 95).

Um den Fehler, welcher durch den aus dem Siedegefäfs herausragenden Quecdsilberfaden bewirkt wird, zu eliminiren, kann man eine Korrektion anbringen, die nach Kopp (*A.* 94, 263) in folgender Weise ermittelt wird. An die Mitte des Quecksilberfadens, welcher über dem Korke aus dem Siedegefäfs herausragt, bringt man die Kugel eines zweiten Thermometers an. Auf den Kork des Siedegefäfses legt man einen Pappschirm, um das Hülfsthermometer vor dem Einflusse der Wärmequelle zu schützen.

Der korrigirte Siedepunkt ist = T + N(T — t) . 0,000 154, wo
T = der direkt abgelesene Siedepunkt ist,
t = die Temperatur des Hülfsthermometers,
N = die Länge des herausragenden Quecksilberfadens von der Mitte des Korkes an bis zu T,
0,000 154 = die scheinbare Ausdehnung von Quecksilber in Glas.

Bei hochsiedenden Substanzen fällt der „korrigirte" Siedepunkte niedriger aus, als der (durch ein ZINCKE'sches Thermometer) direkt beobachtete, wenn der ganze Quecksilberfaden sich im Dampfe der kochenden Substanz befindet.

Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach KOPP für je 2,7 mm unter 760 mm 0,1° dem (korrigirten) Siedepunkt hinzuaddiren. Nach LANDOLT (*A. Spl.* 6, 175) erniedrigt sich der Siedepunkt für je 1 mm unter 760 mm um 0,043° (= 0,116° für 2,7 mm).

Bei gröfserer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siedepunktsbestimmungen, den Druck im Siedegefäfs zu steigern und auf die normale Höhe zu bringen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von BUNTE (*A.* 168, 140) beschrieben worden. Derselbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5—6 l Inhalt, welche durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 36). In die eine Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelst eines dicken Kautschukschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage kommunicirt. In die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und Klemmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glasrohr eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen hervorragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luftdicht auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen Ende zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e. In die Flasche giefst man Wasser und bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitliche Ansätze so viele Millimeter von dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Nun bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren ausfliefst, und schliefst dann die Klemmschraube bei b. Das Ansatzrohr e wird mit einer Wasserleitung verbunden, und während der Destillation fliefst fortwährend Wasser von e nach d.

LOTHAR MEYER's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

STAEDEL und HAHN (*A.* 195, 218 und *B.* 13, 839) haben einen Apparat konstruirt, mit dem man Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueberdruck und Unterdruck, vornehmen kann. Verbesserungen an diesem Apparat: SCHUMANN, *P.* [2] 12, 44.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von CRAFTS (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luftthermometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet. — Thermometer von L. ANDREWS: *B.* 14, 2116.

PAWLEWSKI (*B.* 14, 89) empfiehlt bei Siedepunktsbestimmungen ebenso wie bei Schmelzpunktsbestimmungen zu verfahren. Man bringt die Substanz in ein dünnwandiges Proberohr, auf das man ein Thermometer steckt. Das Proberohr wird hierauf in einen mit Glycerin u. s. w. gefüllten Kolben eingetaucht und der Kolben erhitzt. Trotz der geringen Menge ($^1/_2$—$1^1/_2$ ccm) der anzuwendenden Substanz erreicht das Thermometer bald einen konstanten Stand.

Um die Angaben des Quecksilberthermometers auf solche des Luftthermometers zu reduciren, lässt sich die bis zu 200° richtige Korrektion = $0,000154.(t-t_1).0,000143$ anbringen, wo t die direkt abgelesene Temperatur bedeutet und t_1 die Temperatur eines Hülfsthermometers (nach KOPP) (THORPE, *Soc.* 37, 158).

Der Siedepunkt einer chemischen Verbindung wird nicht unwesentlich beeinflusst von dem Material und der Beschaffenheit des Siedegefäfses. Auch erhält man verschiedene Werthe für den Siedepunkt, wenn die Verbindung destillirt, also in fortwährendem Sieden erhalten wird, oder wenn man die Dampfspannkraft derselben im Vakuum bestimmt. Leitet man während des Siedens einen Luftstrom durch die kochende Verbindung, so wird der Siedepunkt meistens etwas niedriger gefunden, als beim Kochen ohne Luftdurchleiten (KAHLBAUM, *B.* 16, 2478; 17, 1245).

Apparate zur Bestimmung der Dampftension: von MAIN, *Fr.* 17, 335; HANDL, PŘIBRAM, *Fr.* 17, 336; JONES, *Fr.* 19, 65.

Gesetzmäfsigkeiten bei Siedepunkten. (Bei höherem Druck treten die Regelmäfsigkeiten schärfer hervor.) (STAEDEL, *B.* 13, 840.) 1. Bei homologen Verbindungen steigt

der Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von analoger Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander gebunden), so wächst der Siedepunkt um eine konstante Gröſse. Diese beträgt meistens 19—20° für je CH_2.

Alkohole	Siedep.	Diff.	Säuren	Siedep.	Diff.
CH_4O	66,0		CH_2O_2	99	
		12,4			19,1
C_2H_6O	78,4		$C_2H_4O_2$	118,1	
		19			22,6
C_3H_8O	97,4		$C_3H_6O_2$	140,7	
		19,5			21,6
$C_4H_{10}O$	116,9		$C_4H_8O_2$	162,3	
		21,1			22,7
$C_5H_{12}O$	138		$C_5H_{10}O_2$	185°	
		20			20
$C_6H_{14}O$	158		$C_6H_{12}O_2$	205°	
		18			19
$C_7H_{16}O$	176		$C_7H_{14}O_2$	224°	
		16			13
$C_8H_{18}O$	192		$C_8H_{16}O_2$	237°	

Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um 20° nur, wenn die Anlagerung von CH_2 (d. h. die Substitution von H durch CH_3) in der Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von CH_2 im Kern vor sich, so steigt der Siedepunkt um je 30° (KOPP, *A. Spl.* 5, 321).

C_6H_6	80,4°		
$C_6H_5.CH_3$	110,3°	$C_6H_5.CH_3$	110,3°
$C_6H_4(CH_3)_2$	137—143°	$C_6H_5.CH_2.CH_3$	134°
$C_6H_3(CH_3)_3$	163—170°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$	147°
$C_6H_2(CH_3)_4$	193—195°	$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	180°

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte Gröſse für jedes CH_2 ist nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist bis zum Gliede $C_{30}H_{60}O_2$ bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäſsig um 19° steigen, so erhielte man für die Säure $C_{30}H_{60}O_2$ den theoretischen Siedepunkt $100 + 29.19 = 651°$, eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zersetzung, vertragen. Die Regelmäſsigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen gelten natürlich nur so weit die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt also fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säurereihe $C_nH_{2n}O$ bildet bereits die Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ diese Grenze: die Laurinsäure ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar.

Untersucht man die Siedepunktsdifferenzen der homologen Reihen genauer, so findet man, dass die Differenzen selten konstant sind, sondern meistens mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, *A.* 161, 281). LINNEMANN (*A.* 162, 41) beobachtete folgende Siedepunktsdifferenzen:

Säuren		Diff.	Alkyljodüre		Diff.
$C_2H_4O_2$	118,10		C_2H_5J	72,34	
		22,56			29,84
$C_3H_6O_2$	140,66		C_3H_7J	102,18	
		21,66			27,63
$C_4H_8O_2$	162,32		C_4H_9J	129,81	

Bei den Estern $C_nH_{2n}O_2$ beobachtete SCHUMANN (*P.* [2] 12, 43) folgende Siedepunktsdifferenzen:

$CH_3.CHO_2$	32,3		$C_2H_5.CHO_2$	54,4	
		25,2			22,7
$CH_3.C_2H_3O_2$	57,5		$C_2H_5.C_2H_3O_2$	77,1	
		22,4			21,2
$CH_3.C_3H_5O_2$	79,9		$C_2H_5.C_3H_5O_2$	98,3	
		22,4			21,6
$CH_3.C_4H_7O_2$	102,3		$C_2H_5.C_4H_7O_2$	119,9	
$C_3H_7.CHO_2$	81,0		$C_4H_9.C_2H_3O_2$	124,3	
		19,8			21,7
$C_3H_7.C_2H_3O_2$	100,8		$C_4H_9.C_3H_5O_2$	146,0	
		21,4			18,8
$C_3H_7.C_3H_5O_2$	122,2		$C_4H_9.C_4H_7O_2$	164,8	
		20,5			
$C_3H_7.C_4H_7O_2$	142,7				

Für die normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (d. h. solche, in denen jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist) hat GOLDSTEIN (*Ж.* 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gliedes der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n+2} ist:

$$= \frac{n-1}{n} \cdot 380 + (n-1) \cdot 19 - 340{,}9.$$

	Berechneter Siedep.	Beobachteter Siedep.		Berechneter Siedep.	Beobachteter Siedep.
CH_4	— 340,9°	—	C_5H_{12}	39°	39°
C_2H_6	— 131,9°	—	C_6H_{14}	70,6°	70°
C_3H_8	— 49,6°	—	C_7H_{16}	98,6°	98,4°
C_4H_{10}	— + 1°	+ 1	C_8H_{18}	122,4°	124°

Der Siedepunkt steigt also für je CH_2 um $19 + \frac{380}{n(n+1)}$. So siedet z. B. C_5H_{12} bei 39°, und für das folgende Glied C_6H_{14} erhöht sich der Siedepunkt um $19 + \frac{380}{5.6} = 31,6°$.

Diese Regelmäfsigkeit findet auch bei Kohlenwasserstoffen mit sekundären (aber analogen) Radikalen statt (GOLDSTEIN, *Ж.* 14, 45).

	Berechneter Siedep.	Beobachteter Siedep.
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_3$	30,5°	30,5°
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3$	62°	62,1°
$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	90°	90,1°

Vom Pentan C_5H_{12} (Siedep.: 30,5°) ausgehend, berechnet sich der Siedepunkt des analog konstituirten Hexans zu $30,5 + 19 + \frac{380}{5.6} = 62,6°$, und vom Hexan ausgehend jener des Heptans $= 62° + 19 + \frac{380}{6.7} = 90,0°$. Zwischen den isomeren Kohlenwasserstoffen von normaler und sekundärer Struktur findet eine konstante Siedepunktsdifferenz von 8,5 bis 8,6° statt.

2. Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlenstoffatome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt:

C_5H_{12}	1. $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	37°
	2. $(CH_3)(CH_3)>CH.CH_2.CH_3$	30°
	3. $C(CH_3)_4$	9,5°

$C_5H_{10}O_2$	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	185°
	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$	175°
	$(CH_3)(CH_3.CH_2)>CH.CO_2H$	177°
	$(CH_3)_3.C.CO_2H$	163°

Im ersten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden, im zweiten C_5H_{12} ist ein Kohlenstoffatom mit drei, im dritten C_5H_{12} mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome, ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt (NAUMANN, *B.* 7, 206).

$C_5H_{12}O$	$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2(OH)$	128 — 132°
	$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$	104 — 108°
	$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_3$	98,5 — 102°

3. Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der Siedepunkt erheblich, für das erste eingetretene Chloratom meist um etwa 60°, dann nimmt aber die Siedepunktsdifferenz rasch ab (HENRY, *B.* 6, 734).

CH_3Cl	— 20°	$CH_3.CO_2H$	118°	$C_6H_5.CH_3$	111°
CH_2Cl_2	+ 40°	$CH_2Cl.CO_2H$	185°	$C_6H_5.CH_2Cl$	176°
$CHCl_3$	60°	$CHCl_2.CO_2H$	195°	$C_6H_5.CHCl_2$	208°
CCl_4	75°	$CCl_3.CO_2H$	195—200°	$C_6H_5.CCl_3$	214°

Eine sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzten Derivaten fällt der Siedepunkt (HENRY):

$CH_3.CN$	81 — 82°
$CH_2Cl.CN$	123 — 124°
$CHCl_2.CN$	112 — 113°
$CCl_3.CN$	83 — 84°

Bei isomeren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

$CH_3.CH_2.CHCl_2$	85 — 87°
$CH_3.CCl_2.CH_3$	69,7°
$CH_3.CHCl.CH_2Cl$	96,8°
$CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$	119°.

Von den beiden isomeren Chloriden $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und $CH_3.CCl_2.CH_2$ siedet dasjenige am niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette gerückt erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch für die Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Radikale. Es ist nur eine weitere Bestätigung dieser Gesetzmäfsigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die Orthoderivate (mit benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder Atomgruppen) sich durch ihre gröfsere Flüchtigkeit von den isomeren Paraderivaten unterscheiden. (In letzteren liegen die substituirenden Elemente oder Gruppen am weitesten auseinander.)

Die Haloïdderivate des Aethans C_2H_6 und Aethylens C_2H_4, mit gleicher Lagerung des Haloïds, zeigen eine konstante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, 23° für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (SABANEJEW, *A.* 216, 243).

		Diff.			Diff.
$CH_3.CH_2Cl$	12°	30°	C_2H_5Br	39°	23°
$CH_2:CHCl$	— 18°		C_2H_3Br	16°	
$CH_2Cl.CH_2Cl$	85°	30°	$CH_3.CHBr_2$	111°	23°
$CHCl:CHCl$	55°		$CH_2:CBr_2$	88°	
$CH_2Cl.CHCl_2$	115°	28°	$CH_2Br.CHBr_2$	186°	23°
$CHCl:CCl_2$	87°		$CHBr:CBr_2$	163°	
$CHCl_2.CHCl_2$	147°	30°	$CH_3.CHBrCl$	85°	23°
$CCl_2:CCl_2$	117°		$CH_2:CBrCl$	62°	

Nach MILLS (*Phil. Mag.* [5] 17, 180 [1884]) läfst sich der Siedepunkt von Verbindungen mit x-Atomen Kohlenstoff und primären Radikalen noch der Formel:

$$\frac{\beta(x-c)}{1+\gamma(x-c)}$$

berechnen. Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ist:

bei geradem x: $\beta = 39{,}315$; $\gamma = 0{,}070\,753$; $c = 3{,}94$
bei ungeradem x: $\beta = 38{,}992$; $\gamma = 0{,}070\,564$; $c = 3{,}92$.

	Siedep. berechnet	beobachtet
CH_4	— 143,4°	—
C_6H_{14}	70,7°	70,6°
C_8H_{18}	124,0°	124,0°
$C_{12}H_{26}$	201,8°	202,0°

Bei den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ (mit primären Radikalen) ist:

bei geradem x: $\beta = 31{,}813$; $\gamma = 0{,}057\,806$; $c = 0{,}875$
bei ungeradem x: $\beta = 30{,}177$; $\gamma = 0{,}048\,897$; $c = 0{,}83$.

	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
C_2H_6O	78,5°	78,5°	C_3H_8O	97,35°	97,41°
$C_6H_{14}O$	156,5°	156,6°	$C_5H_{12}O$	136,9°	137°
$C_{10}H_{22}O$	212,4°	212,5°	$C_7H_{16}O$	170,9°	171°.

Bei den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ist:

bei geradem x: $\beta = 37{,}262$; $\gamma = 0{,}054\,832$; $c = 1{,}82$
bei ungeradem x: $\beta = 29{,}824$; $\gamma = 0{,}032\,226$; $c = 2{,}79$.

Bei den Basen $C_nH_{2n+3}N$ ist:

bei geradem x: $\beta = 30{,}86$; $\gamma = 0{,}027\,975$; $c = 1{,}37$
bei ungeradem x: $\beta = 30{,}367$; $\gamma = 0{,}026\,026$; $c = 1{,}28$.

	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
$C_2H_5.NH_2$	19,1°	19,0°	$C_3H_7.NH_2$	50,0°	49,3°
$C_4H_9.NH_2$	75,6°	75,5°	$C_5H_{11}.NH_2$	103°	103°
$C_6H_{13}.NH_2$	126,5°	128—130°	$C_7H_{15}.NH_2$	151,2°	154°
$C_8H_{17}.NH_2$	172,6°	172°	$C_9H_{19}.NH_2$	195,2°	195°.

Bei den Pyridinbasen ist:

bei geradem x: $\beta = 66{,}626$; $\gamma = 0{,}18036$; $c = 2{,}62$
bei ungeradem x: $\beta = 44{,}241$; $\gamma = 0{,}10327$; $c = 1{,}42$.

Bei den Chloriden $C_nH_{2n+1}Cl$ ist:

bei geradem x: $\beta = 75{,}15$; $\gamma = 0{,}21054$; $c = 3{,}18$

bei ungeradem x: $\beta = 74{,}1$; $\gamma = 0{,}20816$; $c = 3{,}11$.

In vielen Fällen lässt sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten ihrer Komponenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wasseraustritt, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu bringen (PERSOZ, *J.* 1865, 33; vrgl. MENDELEJEW, *J.* 1858, 30).

C_2H_6O	+	$C_2H_4O_2$	$- H_2O$	=	$C_4H_8O_2$	
Weingeist		Essigsäure			Essigäther	
78,4	+	118,1	— 122	=	74,5°	(gef. = 73°)
$2C_2H_6O$	—	$H_2O = C_4H_{10}O$				
Alkohol		Aether				
2 × 78,4	—	122 = 34,8°				(gef. = 35°).

Beziehung des Siedepunktes zum specifischen Volumen. Bedeutet M das Molekulargewicht einer flüssigen organischen Verbindung, α deren mittleren Ausdehnungskoëfficienten, d das spec. Gewicht bei 0°, n die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung und T den absoluten Siedepunkt, so ist für die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Ester $C_nH_{2n}O_2$:

$$\frac{A \cdot \alpha \cdot T}{d} = n \cdot \text{konst.}$$

wo die Konstante mit steigendem Molekulargewichte von 3,1—3,7 zunimmt (WIEBE, *B.* 13, 1263).

In jeder homologen Reihe, gebildet aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ oder deren Ester, ist das Produkt der absoluten Siedetemperatur mit den bei beliebiger Temperatur genommenen Ausdehnungskoëfficienten nahezu konstant (DE HEEN, *P.* Beibl. 1881, 106).

Specifische Remission. Mit diesem Namen belegt KAHLBAUM (*B.* 16, 2481) das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme. Ist der Siedepunkt einer chemischen Verbindung bei p (760 mm) = S und bei p_1 mm = S_1, so ist die spec. Remission $= \frac{S - S_1}{p - p_1}$.

Der Propylalkohol siedet bei 10,22 mm bei 16,2° und bei 760 mm bei 96,6°, es ist also $sp. R = \frac{96{,}6 - 16{,}2}{760 - 10{,}22} = \frac{80{,}4}{749{,}78} = 0{,}1072$.

Specifische Remission der:

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$		Differenz
Aethylalkohol C_2H_6O	0,1095	
		0,0100
Propylalkohol C_3H_8O	0,1195	
		0,0100
Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	0,1295	

Säuren $C_nH_{2n}O_2$		Differenz
Ameisensäure CH_2O_2	0,1175	
		2 × 0,0101
Propionsäure $C_3H_6O_2$	0,1377	
		0,0103
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,1480	
Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	0,1475	
		0,0103
Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	0,1578	

Aus den Tabellen ergiebt sich ein Unterschied von 0,01 der specifischen Remission für 0 mm Druck für einen Unterschied in der Zusammensetzung um CH_2.

Fraktionirte Destillation. Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten der Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der Körper von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe „Benzol" des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe C_6H_6 — Siedep. 80°; C_7H_8 — Siedep. 110°; C_8H_{10} — Siedep. 140°; C_9H_{12} — Siedep. 170°), so steigt der Siedepunkt nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das Thermometer steigt fortwährend und gleichmäfsig. Drückt man den Gang der Destillation (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die Siedepunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als Kurve eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte fraktionirte Destillation sammeln sich gröfsere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge Substanz — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auffängt. Für Steinkohlenbenzol würde man daher z. B. die Antheile von 80—90°, 90—100°, 100—110°, 110—120 etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sein. Nun beginnt die zweite Destillation: man giefst die Portion von 80—90° in die Retorte und fängt wiederum auf, was bei 80—90° übergeht. Weil der Antheil von 80—90° aus Benzol (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der zweiten

Destillation, wenn der Siedepunkt auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedegefäſs zurück. Zu diesem Rückstand gieſst man die Portion 90—100°. Weil diese schon bei 80° siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was unter 90° übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäſs (80—90°) auf. Dann folgt die Portion 90—100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und gieſst zum Rückstande jenen Antheil, der das erste Mal bei 100—110° überging etc. Dieses „Fraktioniren" wird so oft wiederholt, bis sich gröſsere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturintervallen ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° oder von 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Antheile sich nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, ist sehr kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden Körpers mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, warum das Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu gelangen, empfahl WÜRTZ (*A.* 93, 108), die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf dieselben eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwickelungsröhre angelöthet ist. In den Kugeln kondensirt sich die weniger flüchtige Substanz und flieſst in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den WÜRTZ'schen Siederöhren brachte LINNEMANN (*A.* 160, 195) dadurch an, dass er in die Röhre zwischen den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. In diesen Platinnäpfchen kondensiren sich die schwerer flüchtigen Antheile und bewirken eine förmliche Filtration der Dämpfe. Das LINNEMANN'sche Siederohr wirkt ganz wie die Kolonnenapparate bei der Spiritusrektifikation.

Der einzige Uebelstand an den LINNEMANN'schen Röhren war, dass die schwerer flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedegefäſs zurückflieſsen konnten und sich auf den Platinnetzen ansammelten. Von Zeit zu Zeit musste daher die Destillation unterbrochen werden, um das Kondensirte zurückflieſsen zu lassen. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man durch die Drahtnetze eine Röhre steckt, die oben trichterförmig erweitert ist und über das oberste Drahtnetz hervorragt, unten aber sehr fein ausgezogen ist und unter dem tiefsten Drahtnetze mündet (BELOHOUBEK, *Fr.* 20, 517). GLINSKY (*Ж.* 6, 312) wendet, zu gleichem Zweck, ein seitliches Abflussrohr an, in welchem ein kapillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen ist (Fig. 37).

Fig. 37.

Fig. 38.

Für Flüssigkeiten, die unter 150° sieden, ist das GLINSKY'sche Siederohr 40—50 cm lang und 1,2—2 cm breit. Es enthält fünf bis sechs Platinnäpfchen, und die kapillare Oeffnung im Seitenrohr hat $^1/_2$ bis 1 mm im Durchmesser. — Für höher siedende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Die GLINSKY'schen Siederöhren sind zur fraktionirten Destillation vorzüglich geeinet und kürzen das Geschäft des Fraktionirens ganz bedeutend ab.

Nach dem gleichen Princip wie die GLINSKY'schen Siederöhren sind auch jene von HENNINGER und LE BEL (*B.* 7, 1084) konstruirt.

HEMPEL (*Fr.* 20, 502) empfiehlt auf den Siedekolben eine lange und weite Glasröhre aufzusetzen, welche mit Glasperlen von 4 mm Durchmesser angefüllt ist. In das obere Ende dieser Röhre ist ein -förmiges Ableitungsrohr für die Dämpfe und das Thermometer eingefügt.

Zur besseren Trennung eines zu fraktionirenden Gemenges empfiehlt WINSSINGER (*B.* 16, 2640) in den Dampf des siedenden Körpers ein Rohr einzuführen, durch welches man — je nach dem Siedepunkte des Körpers — Wasser oder Quecksilber durchflieſsen lässt. Man regulirt den Zufluss dieser Kühlmittel durch einen Hahn und kann dadurch

eine beliebige Kondensation der Dämpfe bewirken. Das Rohr A (Fig. 38) wird auf das Siedegefäſs gesteckt. In diesem Rohre befindet sich das unten zugeschmolzene Rohr B, in welches man durch das Rohr C Wasser oder Quecksilber einflieſsen lässt. Das erwärmte Wasser flieſst durch G ab. D wird mit dem Kühler verbunden; E ist ein Thermometer.

Nach vergleichenden Versuchen, die KREIS (*A.* 224, 268) ausführte, gelingt die Trennung durch Fraktioniren von Körpern, die unter 100° sieden, am besten mit dem HEMPEL'schen Apparat. Bei dem WÜRTZ'schen Siederohr bewirken vier Kugeln nicht mehr als zwei Kugeln.

Für Arbeiten in gröſserem Maſsstabe eignet sich der Apparat von WARREN (*A. Spl.* 4, 52). In demselben gelangen die Dämpfe aus dem Siedegefäſs zunächst in ein Schlangenrohr, das sich in einem Kühlgefäſs befindet, und dann erst in den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangenrohr kondensiren sich die höher siedenden Dämpfe und flieſsen in das Siedegefäſs zurück. Das Kühlfass wird mit Wasser oder Oel gefüllt und kann auf beliebige Temperaturen erhitzt werden. Man hat es dadurch in seiner Gewalt, durch das Kühlgefäſs nur Dämpfe von einer bestimmten Flüchtigkeit durchgehen zu lassen.

Damit die kondensirten Dämpfe aus dem Schlangenrohr bequem in das Siedegefäſs zurückflieſsen können, empfehlen PIERRE und PUCHOT (*A.* 163, 255), die Verbindungsröhre zwischen Schlangenrohr und Siedegefäſs in zwei Aeste zu theilen: der obere weitere Ast dient für den Dampf, der untere engere für die rückflieſsende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stoſsen zu vermeiden, bringt man nach H. MÜLLER (*J.* 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure Flüssigkeiten) Natriumzinn in das Siedegefäſs. Auch kann man während der Destillation durch ein bis auf den Boden des Siedegefäſses reichendes kapillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt, gepulverten Talk in das Siedegefäſs zu streuen.

Apparat zum fraktionirten Destilliren: PORRO, *G.* 11, 282.

Destillation im Vakuum. In dem Apparate von THORNE (*B.* 16, 1327) (Fig. 39) ist die Vorlage e 10—12 cm lang, 10—12 mm breit und unten zu einer 4 cm langen Röhre ausgezogen. In d wird der Apparat mit dem Siedegefäſs verbunden und in i mit der Luftpumpe, doch schaltet man zwischen i und der Pumpe eine leere Flasche von 2—3 l Inhalt ein. b ist ein Dreiwegehahn, welcher sowohl h mit k verbindet, als auch Luft in m eintreten lässt. Sowie der Apparat leer gepumpt ist, schlieſst man den Hahn c und destillirt. Das Destillat sammelt sich in e. Oeffnet man c, so flieſst das Destillat nach m. Ist das Destillat sehr zähflüssig, so schlieſst man den Hahn a, öffnet den Hahn b und pumpt. Will man eine neue Vorlage (m) anbringen, so schlieſst man a und c und lässt durch b Luft in m eintreten.

Fig. 39.

Apparat mit Druckregulator: L. GODEFROY, *A. ch.* [6] 1, 138.

Theorie der fraktionirten Destillation: DOSSIOS, *Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft,* 13 (1867); WANKLYN, *J.* 1873, 31.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes (bei dem Siedepunkte der Mischung) mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dass bei der Destillation zweier verschieden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Aus einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Holzgeist (Siedep.: 66°) und Aethyljodid (Siedep.: 72°) wird ein Destillat erhalten, in welchem anderthalbmal

mehr Aethyljodid als Holzgeist enthalten ist (WANKLYN). Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet konstant bei 43—44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

BROWN (*Soc.* 39, 315) fand obige Schlüsse für das Gemenge von CCl_4 und CS_2 nicht bestätigt. Die Zusammensetzung der aus der kochenden Mischung entweichenden Dämpfe war unabhängig vom Druck beim Sieden. Die übergehenden Mengen (x und x_1) der beiden Flüssigkeiten standen im Verhältniss $\frac{x}{x_1} = \frac{W_1.T_1}{W.T}$, wo W und W_1 die Gewichtsmengen beider Flüssigkeiten im ursprünglichen Gemisch und T und T_1 die Tensionen beider Körper bei der Siedetemperatur des Gewichtes bedeuten.

Lässt man die Dämpfe eines Gemisches zweier Körper, die in jedem Verhältnisse mit einander mischbar sind und chemisch nicht auf einander einwirken (CCl_4 und CS_2, C_6H_6 und CS_2, C_6H_6 und $C_2H_4Br_2$, CS_2 und $C_2H_5.OH$), unter konstantem Druck destilliren und leitet die Dämpfe durch ein auf konstanter Temperatur gehaltenes Schlangenrohr, so hat das Destillat dieselbe Zusammensetzung wie der Dampf, der aus einer Mischung entweicht, welche bei derjenigen Temperatur siedet, die das Schlangenrohr hat (BROWN, *Soc.* 39, 521). Lässt man indessen die Dämpfe von wässerigem Alkohol durch das Schlangenrohr bei 78° streichen, so ist das Destillat wohl konstant zusammengesetzt, hält aber nur 90,7 % Alkohol.

KONOWALOW (*P.* [N. F.] 14, 34) bestimmte die Tension von Gemischen aus Wasser und den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$, sowie aus Wasser und den Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinen Versuchen folgt, dass jedes Gemisch, dem ein Maximum oder Minimum der Spannkraft entspricht, bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung hat wie sein Dampf. Solche Gemische besitzen demnach einen konstanten Siedepunkt.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (SOUBEIRAN, *A.* 30, 360).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit Wasserdämpfen verpflüchtigen.

3. Ein Gemisch äquivalenter Mengen Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ (Siedep.: 131,6°) und Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (Siedep.: 141,6°) siedet konstant bei 134° und lässt sich nicht durch Destillation trennen (BAUER, *A. Spl.* 1, 250).

Wenn eine Mischung von verschiedenen festen und flüssigen Körpern zwei Schichten bildet, so sind Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von beiden Schichten gleich (KONOWALOW, *P.* [N. F.] 14, 224). Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt daher bei der Destillation meist einen konstanten Siedepunkt, der niedriger ist als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff CS_2 (Siedep.: 47°) und Wasser siedet bei 43° (KUNDT, *J.* 1870, 49). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.: 135°) siedet konstant bei 96° und geht dabei im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (PIERRE, PUCHOT, *J.* 1871, 39). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.: 122,5°) siedet konstant bei 96° und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 21 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (PIERRE, *J.* 1872, 38). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei 90,5°, und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 5 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol sieden bei 93° und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (FITZ, *B.* 11, 42).

Beseitigung des unregelmäfsigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: GERNEZ, *J.* 1878, 37.

NAUMANN hat ähnliche Beobachtungen auf eine gröfsere Zahl von Verbindungen ausgedehnt (Wasser einerseits — Chlorkohlenstoff CCl_4, Naphtalin, Nitrobenzol, Bromäthyl, Benzoësäureester) und gefunden, dass allgemein der konstante Siedepunkt des Gemisches niedriger liegt als jener des flüchtigsten Bestandtheiles, und dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein konstantes ist (*B.* 10, 1421, 1819, 2014). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannungen der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (NAUMANN, *B.* 10, 2099).

Bezeichnet g das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats, m sein Molekular-

gewicht und p seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur t des Gemenges unter dem Barometerstande b; ferner G das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat, M sein Molekulargewicht und P seine Dampfspannung bei t⁰ und b mm, so ist:

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M}}.$$

Ist das Molekulargewicht (m) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht M des anderen Körpers berechnen. Es ist:

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}.$$

Es ist also möglich, durch eine blofse Destillation das Molekulargewicht vieler Körper festzustellen. Am bequemsten ist es die Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf zu bewirken; dann ist $m = 18$. Man bestimmt die Gewichte der beiden überdestillirten Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barometerstand.

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrome gingen bei 98,2⁰ (corr.) und 733 mm (corr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da $P = b - p$ ist, so hat man: Tension des Wasserdampfes bei 98,2⁰ = 712,4 mm; also Tension des Naphtalindampfes = 733 — 712,4 = 20,6 mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist demnach:

$$M = \frac{18 \cdot 8{,}9 \cdot 712{,}4}{49{,}4 \cdot 20{,}6} = 113 \text{ (ber. } = 128).$$

Die wässerigen Lösungen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ folgen bei der Destillation dem Gesetz $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$, wo a und e die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit, α und ε die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen (DUCLAUX, *J.* 1878, 38). m wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für Ameisensäure und Essigsäure gilt die Formel $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$. In verdünnten und koncentrirten Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

Dampftensionen homologer Verbindungen. LANDOLT (*A. Spl.* 6, 139) bestimmte die Dampftension der homologen Säuren $C_nH_{2n}O_2$; SCHUMANN (*P.* [2] 12, 46) jene der homologen Ester $C_nH_{2n}O_2$. Aus seinen Versuchen folgert WINKELMANN (*J.* 1877, 58; *A.* 204, 251), dass, wenn man von Temperaturen ausgeht, die gleichen Spannkräften angehören, die Temperaturdifferenzen, welche gleichen Druckdifferenzen entsprechen, eine arithmetische Reihe bilden, in der Weise, dafs die Siedepunktdifferenz mit dem Drucke, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden, wächst. Diese Regelmäfsigkeit gilt nur für Körper von vollkommen analoger chemischer Struktur, z. B. die Ester der Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure, aber bereits nicht mehr für Isobuttersäure oder von Buttersäurepropylester und Buttersäureisobutylester u. s. w. Allgemeiner gilt der Satz: die absoluten Temperaturen der gesättigten Dämpfe verhalten sich wie die mit $A \cdot \frac{d_n}{d}$ potenzirten, ihnen entsprechenden Drucke, d. h. $RT = p^{A \frac{d_n}{d}}$, wo R eine nur von der Natur des Stoffes abhängige Konstante ist.

Dampftension halogensubstituirter Aethane: STAEDEL, *B.* 13, 839; 15, 2559.

Kritische Temperatur. Die kritischen Temperaturen (T) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedepunkten (t) um eine konstante Differenz; d. h. es ist $T = t + \text{const.}$ Für die Ester $C_nH_{2n}O_2$ ist die const. = 182,3⁰ (PAWLEWSKI, *B.* 15, 460; *B.* 15, 2462). Isomere Ester besitzen gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen (Alkoholen) ist dies nicht der Falll. Nach NADESCHDIN (*Ж.* 14, [2], 620) unterscheiden sich die kritischen Temperaturen isomerer Körper um ebenso viel wie die Siedepunkte.

		Siedep.	Krit. Temp.
Allylalkohol	C_3H_6O	96⁰	271,9⁰
Aceton	C_3H_6O	56⁰	232,8⁰
Ameisensäureäthylester	$C_3H_6O_2$	55⁰	230⁰
Essigsäuremethylester	$C_3H_6O_2$	56⁰	229 8⁰
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	107,2⁰	265,0⁰
Aether	$C_4H_{10}O$	34,5⁰	192,6⁰

Körper, in denen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen solche Bindungen nicht vorkommen. Die kritische Temperatur Tm einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist $Tm = \frac{n \cdot T + (100 - n) \cdot T^1}{100}$, wo n und (100 — n) das procentische Mischungsverhältniss der Bestandtheile T und T^1 die kritischen Temperaturen derselben bedeuten. Aus dieser Formel kann die kritische Temperatur eines hoch siedenden Körpers berechnet werden, sobald die kritische Temperatur eines leichter flüchtigen Gemisches von bestimmter Zusammensetzung bekannt ist und ebenso die kritische Temperatur des leichter flüchtigen Bestandtheils (Pawlewski). Sind umgekehrt die kritischen Temperaturen zweier Körper bekannt, und ist die kritische Temperatur eines Gemisches derselben gegeben, so lässt sich die Zusammensetzung des Gemisches berechnen. Mischungen aus mehreren Körpern verhalten sich ganz gleichartig, wie solche aus zwei Bestandtheilen.

Beziehung zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Molekulargewicht bei Flüssigkeiten. Unterwirft man zwei Flüssigkeiten einem Sieden bei der Kochtemperatur einer jeden von ihnen, unter möglichst gleichmäfsigen Verhältnissen, und bestimmt die Verdampfungszeiten gleicher Volume, so findet man, dass in vielen Fällen die Verdampfungszeiten umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Flüssigkeiten sind (Schall, *B.* 16, 3011; 17, 1044). Sind m und m_1 die Molekulargewichte, t und t_1 die Verdampfungszeiten zweier Flüssigkeiten, so ist:

$$m = \frac{m_1 \cdot t_1}{t}.$$

Es kann also durch Bestimmung der (relativen) Verdampfungszeit das Molekulargewicht von Verbindungen berechnet werden.

Schmelzpunkt.

Bestimmung des Schmelzpunktes. Man zieht eine Glasröhre fadenförmig aus und saugt die geschmolzene Substanz in das ausgezogene Ende ein. Bei hochschmelzenden Substanzen tritt zu rasch Erstarren ein, man führt dann zweckmäfsiger die Substanz in den weiteren Theil der Röhre ein und bewirkt durch Klopfen oder Schmelzen, dass die Substanz in das ausgezogene Ende der Röhre gelangt. Die ausgezogene Spitze wird nun zugeschmolzen und die Substanz in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bechergläschen, in welches ein Thermometer taucht, erhitzt, bis Schmelzung eintritt.

Fig. 40. Fig. 41.

Zuweilen erstarrt die in das Kapillarrohr eingeschmolzene Substanz nur sehr langsam. Dann berührt man den flüssigen Faden der Substanz mit einem Platindraht, der vorher in die feste Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt eines geraden Substanzrohres benutzt Piccard (*B.* 8, 687) ein U-förmig gebogenes Rohr. In den weiteren Schenkel desselben bringt er die Substanz und schmilzt diese, so dass sie die kapillare Röhre abschliefst (bei a — Fig. 40). Dann wird der weitere Schenkel abgeschmolzen und die Substanz erhitzt. Die in b eingeschmolzene Luft treibt im Momente des Schmelzens die Substanz mit Gewalt heraus. (Das kapillare Rohr c bleibt oben offen.) Sollte sich die geschmolzene Substanz beim Erkalten stark kontrahiren, und Luft von c nach b dringen, so giebt man in b zur Substanz einen Tropfen Quecksilber.

Für hochschmelzende Körper empfehlen Anschütz und Schultz (*B.* 10, 1800), das mit der Substanz gefüllte Kapillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welches in ein Kölbchen eingelöthet ist (Fig. 41). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt und auf den Boden des Probeglases etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. Nach vollendetem Gebrauche verschliefst man

das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c. Nach CRAFTS (*Am.* 5, 337) liefert die Bestimmung von Schmelzpunkten in Luftbädern keine zuverlässigen Resultate.

E. KOPP (*B.* 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Bechergläschen befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

LÖWE (*Fr.* 11, 211) taucht einen Platindrath in die geschmolzene Substanz und bringt den so mit Substanz überzogenen Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem Zinkpol eines galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Quecksilber verbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Läutglocke in Verbindung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein in dasselbe gesetztes Thermometer. Sobald die Suhstanz schmilzt, wird die galvanische Leitung hergestellt, und ertönt die Glocke. — WOLFF (*Fr.* 15, 472) erhielt sehr übereinstimmende Resultate mit dem Apparate von LÖWE, unter Anwendung eines bogenförmig gebogenen dünnen Platindrahtes.

Um den Einfluss der Kapillarität bei den Schmelzpunktsbestimmungen in engen Röhren aufzuheben, bringen CROSS und BEVAN (*Soc.* 41, 111) die Substanz in die $1\frac{1}{2}$ mm tiefe und 2 mm breite Ausbauchung eines Platinbleches (Fig. 42), in das eine Oeffnung A, dem Thermometer entsprechend, eingeschnitten ist. Die Substanz wird geschmolzen und in die geschmolzene Substanz ein L-förmig gebogener, abgeplatteter feiner Platindraht eingetaucht, der in einen Glasschwimmer (Fig. 43) eingeschmolzen ist. Man steckt nun das Thermometer in die Oeffnung A, bringt das Ganze in ein mit Quecksilber gefülltes Becherglas (Fig. 44) und erhitzt das Quecksilber. So wie die Substanz schmilzt, steigt der Glasschwimmer an die Oberfläche des Quecksilbers.

Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.

Bestimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Körpern: GAUTHIER, *A. ch.* [4] 17, 173. Einfache Vorrichtung dazu: KRAFFT, *B.* 15, 1694.

Schmelzpunkt der Fette. Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) wird sehr oft nach dem Schmelzpunkte bestimmt. Die käuflichen festen Fette sind meist Gemenge und zeigen einen sehr unregelmäfsigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, nicht den Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (*J.* 1870, 49; 1872, 32; — WIMMEL, *J.* 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, *Fr.* 17, 510.

Bei Körpern, die sich wie salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$, beim Schmelzen zum Theil zersetzen ($C_{10}H_{16}.HCl$ verliert dabei HCl), bestimmte RIBAN (*Bl.* 24, 14) den Schmelzpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas gefülltes Röhrchen einschloss.

Regelmäfsigkeiten bei Schmelzpunkten. 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur (gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. Die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (BAEYER, *B.* 10, 1286).

Normale Säuren	Schmelzpunkt	Normale Säuren	Schmelzpunkt
CH_2O_2	2°	$C_4H_6O_4$	180°
$C_2H_4O_2$	17	$C_5H_8O_4$	97
$C_3H_6O_2$	bei — 21° flüssig	$C_6H_{10}O_4$	148
$C_4H_8O_2$	0	$C_7H_{12}O_4$	103
$C_5H_{10}O_2$	bei — 16° flüssig	$C_8H_{14}O_4$	140
$C_6H_{12}O_2$	— 2	$C_9H_{16}O_4$	106
$C_7H_{14}O_2$	— 10,5	$C_{10}H_{18}O_4$	127
$C_8H_{16}O_2$	+ 16	$C_{11}H_{20}O_4$	108
$C_9H_{18}O_2$	+ 12		
$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30		
$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62		
$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9		
$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2		

2. Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt, je mehr Methylgruppen (CH_3) im Molekül enthalten sind (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 340).

Säuren $C_5H_8O_4$.

	Schmelzpunkt
$CH_2\langle{CH_2.CO_2H \atop CH_2.CO_2H}$	97,5°
$CH_3.CH\langle{CH_2.CO_2H \atop CO_2H}$	112
$CH_3.CH_2.CH.(CO_2H)_2$	111,5
$(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$	170 .

Die obigen Regelmäfsigkeiten sind bis jetzt nur an den aufgeführten Beispielen nachgewiesen.

3. Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt.

	Para	Meta	Ortho
$C_6H_4Br_2$	89°	bei — 26° flüssig	— 1°
$C_6H_4(NO_2)_2$	171—172	87	117,9
$C_6H_4Br.NH_2$	63	18	31
$C_6H_4Cl.OH$	37	28	7
$C_6H_4(NO_2).CO_2H$	238	141	147.

Bei den Amiden der substituirten Benzolsulfonsäuren trifft diese Regel übrigens nicht ein (Lenz, *B.* 12, 582; Laar, *B.* 14, 1930).

4. Je symmetrischer und kompakter das Molekül isomerer Verbindungen beschaffen ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt (Carnelley, *Phil. Mag.* 1882 [5] 13, 116). Daher erstarrt Tetramethylmethan, beim Abkühlen, viel leichter als die isomeren Kohlenwasserstoffe. Trimethylcarbinol ist fest und die isomeren Alkohole sind flüssig. Daher haben auch in der aromatischen Reihe die p-Verbindungen einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren o- und m-Verbindungen. Auch die Verlängerung der Seitenkette bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. So schmilzt der Terephtalsäuremethylester höher als der Aethylester, dieser wieder höher als der Propylester u. s. w.

Bei den durch Entziehung von Sauerstoff und dann durch Anlagerung von Wasserstoff aus Nitrokörpern gebildeten Reduktionsprodukten steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azokörpern und fällt dann wieder bis zu den Amidoderivaten (Schultz, *A.* 207, 362).

$pC_6H_4Cl(NO_2)$	83°	$(C_6H_4ClN)_2O$	156°	$(C_6H_4ClN)_2$	183°
$mC_6H_4Br(NO)_2$	56°	$(C_6H_4BrN)_2O$	112°	$(C_6H_4BrN)_2$	126°
$pC_6H_4(NO_2)CH_3$	54°	$(C_7H_7N)_2O$	70°	$(C_7H_7N)_2$	145°

$(C_6H_4Cl.NH)_2$	122°	$C_6H_4Cl.NH_2$	71°
$(C_6H_4Br.NH)_2$	109°	$C_6H_4Br.NH_2$	19°
$(C_7H_7.NH)_2$	124°	$C_7H_7.NH_2$	45°.

Nach Mills (*Phil. Mag.* 1884 [5] 17, 175) lassen sich die Schmelzpunkte von Verbindungen der Fettreihe (mit normaler Konstitution) mit x-Atomen Kohlenstoff durch die Formel berechnen:

$$\frac{\beta(x-c)}{1+\gamma(x-c)}.$$

Die Koëfficienten β, γ und c schwanken, je nachdem x gerade oder ungerade ist. Bei den (primären) Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ist:

wenn x ungerade ist (x'): $\beta = 8{,}012$; $\gamma = 0{,}059\,711$; $c = 13{,}7$
wenn x gerade ist (x''): $\beta = 7{,}518$; $\gamma = 0{,}051\,987$; $c = 13{,}4$.

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
C_9H_{20}	— 52,4°	— 51°	$C_{10}H_{22}$	— 31,2°	— 32°
$C_{11}H_{24}$	— 25,8°	— 26,5°	$C_{12}H_{26}$	— 11,4°	— 12°
$C_{13}H_{28}$	— 5,9°	— 6,2°	$C_{14}H_{30}$	+ 4,4°	+ 4,5°
$C_{15}H_{32}$	+ 9,7°	+ 10°	$C_{16}H_{34}$	17,2°	18
$C_{17}H_{36}$	22,0°	22,5°	$C_{18}H_{38}$	27,8°	28
$C_{19}H_{40}$	32,3°	32,0°	$C_{20}H_{42}$	44,3°	44,4°.

Bei den Ketonen $C_nH_{2n}O$ (mit primären Radikalen) ist:

bei ungeradem x': $\beta = 9{,}996$; $\gamma = 0{,}073\,764$; $c = 9{,}61$
bei geradem x'': $\beta = 8{,}75$; $\gamma = 0{,}06188$; $c = 11{,}48$.

Bei den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (mit primären Alkoholradikalen) ist bei:

$x = 9, 11, 13, 15, 17 : \beta = 10{,}08;\ \gamma = 0{,}063\,397;\ c = 7{,}6;$ bei den anderen ungeraden x ist der Schmelzpunkt $= \frac{8{,}9247 \cdot x}{1 + 0{,}058\,688 \cdot x}$

$x = 10, 12, 14, 16, 18, 20 : \beta = 9{,}8;\ \gamma = 0{,}058\,487;\ c = 6;\ x = 22, 24 \ldots\ldots : \beta = 7{,}933;\ \gamma = 0{,}05618;\ c = 0{,}83.$

Im Allgemeinen sind bisher Regelmäfsigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häufig und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindliches Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart ganz geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt meist erheblich erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz allgemein statt. Sie wurde zuerst an der Benzoësäure nachgewiesen (Fittig, *A.* 120, 222; Beilstein, Reichenbach, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoësäure mit so wenig Chlorbenzoësäure, Nitrobenzoësäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch die Elementaranalyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoësäure um mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt ein Gemisch gleicher Theile p-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 210°) und m-Oxybenzoësäure (Schmelzp.: 290°) dasselbe schmilzt bei 143—152° (L. Liebermann, *B.* 10, 1038).

Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei 0° (D_0) und die Ausdehnung derselben $[V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + \cdots) V_0]$, so ist der Ausdehnungskoëfficient bei der Temperatur t:

$$\beta_t = - D_0 \cdot \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + \cdots)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \cdots)^2}.$$

Bei geringer Gröfse von t wird annähernd:

$$\beta_t = - D_0 [a + 2(b - a^2) t + 3(c + a^3 - 2ab) t^2] \cdots$$

Oder: kennt man die Dichten D_1 und D_2 bei den Temperaturen t_1 und t_2, so ist der Ausdehnungskoëfficient bei der Temperatur $\frac{t_1 + t_2}{2}$:

$$\beta_{\frac{t_1 + t_2}{2}} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete Mendelejew (*A.* 114, 165) die Ausdehnungskoëfficienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausdehnungskoëfficient abnimmt.

Säuren (bei 20°)		Alkohole (bei 20°)		Jodüre (bei 0°)	
CH_2O_2	$\beta_{20} = - 0{,}001\,204$	CH_4O	$\beta_{20} = - 0{,}000\,923$	CH_3J	$\beta_0 = - 0{,}002\,637$
$C_2H_4O_2$	$= - 0{,}001\,110$	C_2H_6O	$= - 0{,}000\,842$	C_2H_5J	$= - 0{,}002\,251$
$C_3H_6O_2$	$= - 0{,}001\,087$	$C_5H_{12}O$	$= - 0{,}000\,802$	$C_5H_{11}J$	$= - 0{,}001\,416$
$C_4H_8O_2$	$= - 0{,}001\,019$				
$C_5H_{10}O_2$	$= - 0{,}000\,978$				

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungskoëfficient und Siedepunkt (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Konstanten (Wiebe, *B.* 12, 1763).

	Mittlere Ausdehnung pro 1°	Siedepunkt vom absol. Nullpunkt an	Produkte	
Holzgeist CH_4O	0,05000	341,3	17,06	$= 8{,}5 \times 2$
Weingeist C_2H_6O	0,07143	353,3	25,26	$= 8{,}5 \times 3$
Fuselöl $C_5H_{12}O$	0,12500	406,8	50,8	$= 8{,}5 \times 6$
Ameisensäure CH_2O_2	0,04326	375	15,6	$= 5{,}2 \times 3$
Essigsäure $C_2H_4O_2$	0,06828	392,3	26,2	$= 5{,}2 \times 5$
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,10235	421	46,8	$= 5{,}2 \times 9$.

Bei den Alkoholen wird die Konstante (8,5) mit der halben Anzahl der im Molekül enthaltenen Wasserstoffatome multiplicirt, bei den Säuren mit der um eins vermehrten Anzahl der Wasserstoffatome.

Erstarrungswärme.

Ist die latente Wärme des Wassers bei $0^0 = 79{,}25$ Cal. (REGNAULT), so ist die Erstarrungswärme der

Ameisensäure bei $+ 7{,}5^0 = 57{,}38$ Cal.
Essigsäure bei $+ 16{,}5^0 = 43{,}66$ Cal.

oder: ein Molekül Ameisensäure (46) entwickelt beim Erstarren 2639 Cal.
„ „ Essigsäure (60) „ „ „ 2618 „
(PETERSSON, *B.* 12, 1719).

Specifische Wärme.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekulargewicht und specifischer Wärme. Es ist diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um das Molekül eines Körpers um 1^0 zu erwärmen.

Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Molekularwärme von C = 1,8; H = 2,3; O = 3,8; S = 5,4 und die der übrigen Elemente = 6,4 gesetzt wird (KOPP, *A. Spl.* 3, 329).

	Molekulargew.	Molekularwärme (ber.)	Spec. Wärme berechnet	Spec. Wärme gefunden
Naphtalin $C_{10}H_8$	128	36,4	0,284	0,310
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	342	116,2	0,340	0,301
Blutlaugensalz $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$	422,4	107,0	0,253	0,280
Traubensäure $C_4H_6O_6 + H_2O$	168	53,6	0,319	0,319

Bei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäfsig:

	Molekulargewicht	Spec. Wärme gleicher Gewichte	Molekularwärme	Diff.
CH_4O	32	0,645	20,64	
C_2H_6O	46	0,615	28,29	7,65
$C_5H_{12}O$	88	0,564	49,63	3 × 7,13
CH_2O_2	46	0,536	24,65	
$C_2H_4O_2$	60	0,509	30,54	5,89
$C_4H_8O_2$	88	0,503	44,26	2 × 6,86

Die obigen Bestimmungen rühren von KOPP her (*A.* 68, 179).

Für eine grofse Menge von Verbindungen ist die spec. Wärme, resp. Molekularwärme, von REIS bestimmt worden (*P.* [N. F.] 13, 459). In den folgenden Tabellen ist unter I die Molekularwärme bei 20^0 bis zum Siedepunkte der Verbindung und unter II die Molekularwärme bei $20—100^0$ aufgeführt.

Alkohole	I	II
CH_4O	20,96	22,65
C_2H_6O	30,31	32,06
C_3H_8O	40,50	40,71
$C_4H_{10}O$	50,91	49,39
$C_5H_{12}O$	60,54	57,12
$C_8H_{18}O$	87,54	82,55
Mittl. Diff. für $1CH_2$	= 9,69	= 8,52

Kohlenwassersoffe	I	II
C_5H_{10}	38,46	—
C_8H_{16}	60,73	—
Differenz	= 3.7,76	
C_6H_6	33,77	33,50
C_7H_8	41,30	40,06
$C_6H_5.C_2H_5$	48,83	47,88
$C_6H_3(CH_3)_3$	56,76	55,11
Differenz	= 7,66	= 7,18

Aldehyde	I	II
C_3H_6O	32,61	33,60
$C_5H_{10}O$	47,66	48,01
$C_7H_{14}O$	62,88	60,96
Differenz	= 7,56	= 6,84
C_2HCl_3O	37,68	37,60
$C_4H_5Cl_3O$	53,82	53,75
Differenz	= 2.8,07	= 2.8,07

Säuren	I	II
CH_2O_2	24,20	24,20
$C_2H_4O_2$	31,59	31,44
$C_4H_8O_2$	47,41	45,34
$C_5H_{10}O_2$	55,96	51,00
$C_6H_{12}O_2$	65,59	60,35
Differenz	= 8,38	= 7,55

Säurechloride	I	II
$C_2H_3O.Cl$	27,89	27,80
$C_3H_5O.Cl$	34,62	34,72
$C_4H_7O.Cl$	42,22	42,12
$C_5H_9O.Cl$	50,42	49,93
Differenz	= 7,41	= 7,38

Basen	I	II
$C_6H_5.NH_2$	47,71	49,81
o-$C_7H_7.NH_2$	55,79	52,86
Differenz	= 8,08	= 6,05

Ketone	I	II
C_3H_6O	32,60	33,09
$CH_3.CO.C_6H_{13}$	70,77	67,90
Differenz	= 5.7,65	= 5.6,98

Aus seinen Versuchen folgert REIS, dass:

1. die Differenz der Molekularwärme homologer Verbindungen bei 20° bis zum Siedepunkt = 8,0 und bei 20—100° = 7,5 für je CH_2 beträgt. Eine Ausnahme machen nur die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, bei welchen die Differenzen 9,7 und 8,5 betragen.

2. isomere Körper nur dann eine gleiche Molekularwärme haben, sobald sie von analoger Konstitution sind. So ist für Propionaldehyd und Aceton die Molekularwärme 32,61 und 32,60; für Buttersäure und Isobuttersäure = 47,41 und 47,60; für Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid = 31,08 und 30,15. Dagegen ist bei

Propylacetat	$C_3H_7.C_2H_3O_2$	= 49,84	Allylalkohol	$C_3H_5.OH$	= 38,08
Isovaleriansäure	$C_4H_9.CO_2H$	= 55,96	Propionaldehyd	$C_2H_5.CHO$	= 32,60

Nach BERTHELOT (*J.* 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus der ihrer Komponenten berechnen.

Molekularwärme	des Weingeistes	C_2H_6O	= 28,29
„	der Essigsäure	$C_2H_4O_2$	= 30,54
			58,83
„	des Wassers	H_2O	= 18,00
„	des Essigäthers	$C_4H_8O_2$	= 40,83 (ber.)
			43,65 (gef.: KOPP).

Molekularwärme von 2 Mol.	Alkohol ($2C_2H_6O = 2 \times 28{,}29$)	= 56,58
„ „ 1 „	Wasser H_2O	= 18
„ „ 1 „	Aether $(C_2H_5)_2O$	= 38,58
		37,22 (gef.: KOPP).

Wärmeabsorptionsvermögen von Flüssigkeiten: AYMONNET, *Bl.* 26, 535.

Wärmekapacität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: LECHER, *J.* 1878, 72.

Spec. Wärme der Mischungen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und Wasser: ZETTERMANN, *J.* 1881, 1096.

Die spec. Wärmen von Flüssigkeiten, bezogen auf die Volumeneinheit, sind proportional den Steighöhen der Flüssigkeiten in cylindrischen Röhren (BARTOLI, *P. Erg.* 4, 332). Oder ist a^2 die spec. Kohäsion, C die spec. Wärme, D das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, so ist für Flüssigkeiten $C_aH_bO_cS_d$: $\frac{a^2}{C.D}$ = Const. Derselbe Ausdruck gilt auch nahezu für Flüssigkeiten, die aufserdem Chlor, Brom oder Jod enthalten.

Verhältniss der spec. Wärmen bei Gasen und Dämpfen: P. A. MÜLLER, *P.* (N. F.) 18, 118.

Lösungswärme.

Beim Mischen zweier Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältniss lösen und keine Reaktion auf einander äufsern, tritt Wärmeabsorption ein (Experimentaluntersuchungen von BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 62). — Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen wird um so mehr Wärme absorbirt, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei den mehratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen (FAVRE, *J.* 1864, 67).

Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holzgeist CH_4O als bei Weingeist (FAVRE; vgl. *J.* 1860, 35).

Wärmeentwickelung beim Lösen von Chloral in Wasser: BERTHELOT, *J.* 1877, 124.

Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Bei der Bildung der Kaliumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ findet folgende Wärmeentwickelung statt (BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 70):

ein Mol. Ameisensäure	CH_2O_2	entwickelt	13300 Calor.
„ „ Essigsäure	$C_2H_4O_2$	„	13400 „
„ „ Buttersäure	$C_4H_8O_2$	„	14300 „
„ „ Isobuttersäure		„	14300 „
„ „ Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O_2$	„	14450 „
„ „ Trimethylessigsäure		„	13900 „

Neutralisationswärme der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch NH_3, Natron, Baryt: BERTHELOT, *J.* 1875, 70.

Neutralisationswärme der Citronensäure: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 68.

Bei der Neutralisation durch Natron entwickelt (wenn alles gelöst bleibt):

ein Mol.	Chloressigsäure	14398	Cal.
„ „	Trichloressigsäure	14056	„
„ „	Amidoessigsäure	2868	„
„ „	Amidopropionsäure	2467	„
„ „	Benzoësäure	13500	„
„ „	m-Nitrobenzoësäure	12804	„
„ „	m-Amidobenzoësäure	9270	„
ein Mol.	Phenol	7400	Cal.
„ „	m-Chlorphenol	7820	„
„ „	m-Dichlorphenol	9064	„
„ „	o-Nitrophenol	9337	„
„ „	p-Nitrophenol	8890	„
„ „	Trinitrophenol	13800	„

bei der Neutralisation durch Salzsäure entwickelt:

ein Mol.	Anilin C_6H_7N	7442	Cal.
„ „	o-Chloranilin	6274	„
„ „	m-Chloranilin	6606	„
„ „	p-Chloranilin	7179	„
„ „	p-Nitroanilin	1811	„
„ „	p-Toluidin C_7H_9N	7442	„
ein Mol.	Amidoessigsäure	967	Cal.
„ „	Alanin	896	„
„ „	m-Amidobenzoësäure	2753	„

(LUGININ, *A. ch.* [5] 16, 250).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfinhydrat $S(C_2H_5)_3(OH)$ und Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ mit Säuren wird ebenso viel Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Alkalis. Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme wie das Ammoniak (THOMSEN, *J. pr.* [2] 13, 246).

			mit H_2SO_4	HCl
Ein Mol.	Kali	entwickelt beim Neutralisiren „	15645	13750 Cal.
„ „	Triäthylsulfinhydrat	„ „ „ „	15350	13720 „
„ „	Tetramethyliumhydrat	„ „ „ „	15505	13750 „
„ „	Ammoniak	„ „ „ „	14075	12270 „
„ „	Triäthylamin	„ „ „ „	14170	12520 „

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimethylessigsäure, Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln beim Neutralisiren eine gleiche Menge Wärme (BERTHELOT, *Bl.* 28, 535).

Beim Lösen von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ in reiner Schwefelsäure (d. h. bei der Bildung von Aetherschwefelsäuren) werden folgende Wärmemengen frei (BERTHELOT, *B.* 9, 355):

CH_4O		13800	Calor.
C_2H_6O		14700	„
C_3H_8O	Propylalkohol	15900	„
	Isopropylalkohol	17100	„
$C_4H_{10}O$	Isobutylalkohol	17600	„
$C_5H_{12}O$	Isoamylalkohol	19500	„

Wärmeentwickelung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden mit Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1869, 126; LUGININ, *J*, 1875, 88.

Verbrennungswärme.

FAVRE und SILBERMANN (*J.* 1852, 19) haben für eine große Anzahl von organischen Substanzen die Wärmemengen bestimmt, welche beim Verbrennen gleicher Quantitäten derselben frei werden. Die Regelmäßsigkeiten bei den Verbrennungswärmen sind besonders leicht wahrzunehmen, wenn man die Verbrennungswärmen von je einem Molekül Substanz mit einander vergleicht.

Alkohole	Verbrennungswärme für ein Gewichtstheil	Verbrennungswärme für ein Mol.	Differenz
CH_4O	5,307 Cal.	169,824 Cal.	
			160,640
C_2H_6O	7,184 „	330,464 „	
			3 × 152,643
$C_5H_{12}O$	8,959 „	788,392 „	
			11 × 162,166
$C_{16}H_{34}O$	10,629 „	2572,218 „	

Säuren	Verbrennungswärme für ein Gewichtstheil	Verbrennungswärme für ein Mol.	Differenz
$C_2H_4O_2$	3,505 Cal.	210,300 Cal.	
			2 × 143,318
$C_4H_8O_2$	5,647 „	496,936 „	
			159,842
$C_5H_{10}O_2$	6,439 „	656,778 „	
			11 × 157,101
$C_{16}H_{32}O_2$	9,316 „	2384,896 „	
			2 × 187,219
$C_{18}H_{36}O_2$	9,716 „	2759,334 „	

Isomere Körper

$C_3H_6O_2$	$C_2H_3O_2.CH_3$	. . . 5,342 Cal.	. . . . . 395,308 Cal.
	$CHO_2.C_2H_5$	. . . 5,279 „	. . . . . 390,646 „
$CH_3.CH_2.CH_2.OH$		. . . — „	. . . . . 481,671 „
$(CH_3)_2.CH.OH$		. . . — „	. . . . . 479,527 „
$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$		. . . — „	. . . . . 638,558 „
$(CH_3)_3.C.OH$		. . . — „	. . . . . 632,818 „

(LUGININ, Ж. 12, 132.)

Allylalkohol	C_3H_6O	— 442,650
Vinyläthylcarbinol	$C_5H_{10}O$	— 753,214
Dimethylallylcarbinol	$C_6H_{12}O$	— 914,031
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O$	—1544,993
Mittlere Differenz für CH_2		= 157,478

(LUGININ, Ж. 12, 412.)

CH_4	— 213,530	C_2H_4	— 334,800
C_2H_6	— 373,330	C_3H_6	— 495,200
C_3H_8	— 533,500		
Mittl. Diff. für je CH_2	= 160,000		= 160,400

(THOMSEN, *B.* 13, 1323.)

Aus obigen Beobachtungen ergiebt sich, dass:

1. in homologen Reihen die Verbrennungswärme ziemlich stetig wächst, und zwar um etwa 160,000 Cal. für jede Zusammensetzungsdifferenz von CH_2.

2. isomere Körper von gleicher Konstitution gleiche Verbrennungswärmen haben. Die Verbrennungswärme des Acetons $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$ ist aber = 423,574 und jene des Allylalkohols $CH_2:CH.CH_2.OH$ = 442,650, also bedeutend gröfser (LUGININ). Im Aceton ist der Sauerstoff mit zwei Affinitäten, im Allylalkohol aber nur mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden; die Konstitution der beiden Körper ist daher eine wesentlich verschiedene. Ebenso ist die Verbrennungswärme von Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O[=(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO]$ = 742,157 Calorien und jene des Vinyläthylcarbinols $C_5H_{10}O[=(CH_2:CH)CH(C_2H_5).OH]$ = 752,214 Calorien (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388).

Nach CARNELLEY (Phil. Mag. [5] 13, 183) hat diejenige isomere Verbindung die kleinste Verbrennungswärme und also die gröfste Bildungswärme (und damit die gröfste Beständigkeit), welche am meisten symmetrisch konstituirt ist.

BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Verbindungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Komponenten berechnen kann. Verbinden sich Körper, unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des Produktes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das austretende Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden, weil das Wasser selbst schon ein verbrannter Körper ist.

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Essigäther}}{C_4H_8O_2} + H_2O$$

Verbrennungswärme von einem Mol.	Alkohol	330,464
„ „ „ „	Essigsäure	210,300
„ „ „ „	Essigäther	= 540,764 (berechnet)
		= 553,784 (gefunden).

Die Genauigkeit der 1852 von FAVRE und SILBERMANN ausgeführten Beobachtungen ist wiederholt angezweifelt worden, und es haben daher die Schlüsse, welche man aus den Versuchen jener Forscher glaubte ableiten zu können (NORDENSKIÖLD, *J.* 1858, 32; L. HERMANN, *B.* 1, 18 u. 84), nur wenig Interesse (THOMSEN, *B.* 2, 482).

Bestimmung der Verbrennungswärme verschiedener organischer Verbindungen (Zucker u. s. w.): RECHENBERG, *J. pr.* (2) 22, 1; DANILEWSKY, *J.* 1881, 993.

Bildungswärme.

Zieht man von der Verbrennungswärme einer Verbindung die Verbrennungswärme ihrer elementaren Bestandtheile ab, so erhält man die Bildungswärme der Verbindung. Da beim Verbrennen von 12 Thln. (ein Atom) amorphen Kohlenstoff zu CO_2, 96,960 Cal. und beim Verbrennen von 2 Thln. (zwei Atomen) Wasserstoff zu H_2O 68,360 Cal. frei werden, so ist die theoretische Bildungswärme aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff:

	Bei konstantem Druck	Bei konstantem Volum.
CH_4	+ 20,150 Cal.	+ 19,570 Cal.
C_2H_6	+ 25,670 „	+ 24,510 „
C_3H_8	+ 30,820 „	+ 29,950 „
C_2H_4	— 4,160 „	— 4,740 „
C_3H_6	+ 0,760 „	+ 0,400 „
C_2H_2	— 48,290 „	— 48,290 „

Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen findet eine Kontraktion statt; für jedes verschwindende Molekularvolumen (Wasserstoff) wird die Wärmetönung bei 20° um 580 Cal. vermehrt. Wenn demnach ein Kohlenwasserstoff n Moleküle Wasserstoff enthält, so werden bei der Bildung desselben (n — 1) Molekularvolume verschwinden, entsprechend (n — 1) . 580 Cal. Dieser Werth, von der Bildungswärme bei konstantem Druck abgezogen, liefert die Bildungswärme bei konstantem Volumen (THOMSEN, *B.* 13. 1326). Für Aethan C_2H_6 ist also die Bildungswärme bei konst. Vol. = 25,670 — (3 — 1).0,580 = 24,510.

Unter Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome unter einander lässt sich die Bildungswärme der Kohlenwasserstoffe durch eine allgemeine Formel ausdrücken (THOMSEN, *B.* 13, 1333, 1389):

$$(C_n, H_{2m}) = -n . d + 2m . q + x . v_1 + y . v_2 + z . v_3 ,$$

wo d die Dissociationswärme des Kohlenstoffes bedeutet, d. h. diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 12 Thle. (ein Atom) Kohlenstoff in den gasförmigen, dissociirten Zustand zu versetzen, q die Wärmemenge bei der Verbindung von einem Atom Wasserstoff mit einem gasförmigen Kohlenstoffatom und x, y, z die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen der Kohlenstoffatome. Es ist d = 39,200 Cal. + α; $q = 14{,}687 + \frac{1}{4}\alpha$; $v_1 = 14{,}805 + \frac{1}{2}\alpha$; $v_2 = 15{,}033 + \alpha$; $v_3 = 0{,}688 + \frac{3}{2}\alpha$.

α ist eine konstante Gröfse, deren Koëfficienten sich gegenseitig aufheben und deshalb aus der Hauptformel verschwinden. Da q, v_1 und v_2 fast denselben Werth haben und v_3 verschwindend klein ist, so kann man annähernd q, v_1 und v_2 gleich grofs annehmen und $v_3 = 0$ setzen. Es ist dann (*B.* 13, 1810):

$$(C_n, H_{2m}) = -39{,}200 . n + (2m + x + y) . 14{,}570.$$

Bei den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} ist natürlich y = 0 und 2m = 2n + 2. Man hat dann z. B.:

für CH_4 = — 39,200 + 4 . 14,570 = 19,080 (gef. = 19,570)
„ C_2H_6 = — 39,200 × 2 + (4 + 1) . 14,570 = 23,590 (gef. = 24,510).

Für das **Propylen** C_3H_6 sind zwei Formeln möglich:

$CH_3 . CH : CH_2$ und $CH_2 — CH_2$ mit CH_2 (ringförmig: CH_2 über $CH_2 — CH_2$).

Im ersteren Falle hat man eine einfache und eine doppelte Bindung, im anderen drei doppelte Bindungen. Es wäre demnach die theoretische Bildungswärme einmal = — 39,200 . 3 + (6 + 1 + 1) . 14,570 = — 1,040 und das andere Mal = — 39,200 . 3 + (6 + 3) . 14,570 = + 13,530. Gefunden wurde = — 0,400; dem Propylen kommt daher nothwendig die erstere Formel zu.

Für **Benzol** C_6H_6 kann jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein (dann sind neun einfache Bindungen vorhanden) oder jedes Kohlenstoffatom ist blos mit zwei anderen Atomen verbunden, durch je eine einfache und eine doppelte Bindung (dann sind drei einfache und drei doppelte Bindungen vorhanden):

Bei der ersten Formel ist die theoretische Bildungswärme des Benzols bei konstantem Volumen = — 39,200 . 6 + (6 + 9) . 14,570 = — 16,650 und bei der zweiten = — 39,200 . 6 + (6 + 3 + 3) . 14,570 = — 60,360. Da nun die beobachtete Bildungswärme des Benzols = — 20,120 cal. beträgt, so sind im Benzol neun einfache Bindungen anzunehmen (THOMSEN, *B.* 13, 1806, 1808).

Verbrennungswärme des Dipropargyls C_6H_6	883,2 cal.	von 3 Mol. Acetylen $3C_2H_2$	= 981,3
Benzols C_6H_6	= 787,9 cal.	Benzols	= 787,9 cal.
Differenz:	= 2.47,6 „		= 3.47,8 „

Im Dipropargyl sind drei einfache (v_1) und zwei dreifache (v_3) Bindungen des Kohlenstoffes, im Benzol neun einfache Bindungen enthalten. Die Differenz der Verbrennungswärme ist also $9v_1 - 3v_1 - 2v_3 = 6v_1 - 2v_3 = 2 . (3v_1 - v_3)$ und also $3v_1 - v_3 = 47{,}640$. Dieselbe Zahl ergiebt sich aus der Differenz für 3 Mol. Acetylen (in denen drei dreifache

Bindungen) und 1 Mol. Benzol (in welchem neun einfache Bindungen vorkommen). $9v_1 - 3v_3 = 3(3v_1 - v_3) = 143{,}400$ und also $3v_1 - v_3 = 47{,}800$ (THOMSEN, *B.* 15, 330).

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten etc.: BERTHELOT, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: RAMSAY, *B.* 12, 1359.

Nach MENDELEJEW (*Ж.* 14, 230) sind die aus der Verbrennungswärme organischer Verbindungen gezogenen Schlüsse über die Bildungswärme derselben durchaus willkürlich, da man die untersuchten Verbindungen theils im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustande anwandte, die Schmelzwärme, resp. Verdampfungswärme dieser Verbindungen aber gröſstentheils unbekannt ist. Auch ist bei der Verbrennung gasförmiger Gemische zu berücksichtigen, dass das Volumen der Verbrennungsprodukte verschieden ist von dem Volumen des ursprünglichen Gemisches. Vollkommen zuverlässige Schlüsse werden sich erhalten lassen, sobald alle in Frage kommenden Materialien und Verbrennungsprodukte im gasförmigen Zustande verglichen und in Rechnung gebracht werden. Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse hält MENDELEJEW nachfolgende Werthe für richtiger.

Verbrennungswärme von 1 Mol.

CH_4	192	C_2H_4	313	C_2H_2	299	Dipropargyl C_6H_6	852
C_2H_6	342	C_3H_6	464	C_3H_4	445	Benzol C_6H_6	756
C_3H_8	492	C_5H_{10}	758	Terpentinöl	1403	Naphtalin $C_{10}H_8$	1232
C_7H_{16}	1062	C_7H_{14}	1030			Anthracen $C_{14}H_{10}$	1739
		$C_{16}H_{32}$	2320				

Wahrscheinlich ist die Bildungswärme aller Kohlenwasserstoffe exothermisch, d. h. sie erfolgt unter Entwickelung von Wärme, während BERTHELOT und THOMSEN in vielen Fällen negative Werthe (also Wärmeabsorption) beobachtet haben.

Optische Eigenschaften.

I. Brechungsvermögen. Bezeichnet n den Brechungskoëfficienten und d die Dichte eines flüssigen Körpers, so ist das specifische Brechungsvermögen desselben $\frac{(n-1)}{d}$ = const. (DALE, GLADSTONE, *J.* 1863, 98). Das Produkt aus specifischem Brechungsvermögen und Molekulargewicht wird als Molekularbrechungsvermögen („Refraktionsäquivalent") bezeichnet (LANDOLT, *J.* 1864, 103) und ist:

$$= M \cdot \frac{(n-1)}{d}.$$

Die Formel $\frac{n-1}{d}$ = konst., ist eine empirische. Auf theoretischem Wege lässt sich eine andere Formel ableiten (H. LORENTZ, *P.* [2] 9, 641; L. LORENZ, *P.* [2] 11, 70): $\frac{n^2-1}{(n^2+2) \cdot d}$ = konst. Diese Formel passt sich den Beobachtungen innerhalb eines gröſseren Temperaturumfanges an, als die empirische Formel. Die Molekularrefraktion ist dann:

$$= \frac{M \cdot (n^2-1)}{(n^2+2) \cdot d}.$$

Die im Nachfolgenden zusammengestellten Beziehungen der Molekularrefraktion zur Konstitution der organischen Verbindungen sind mittelst der empirischen Formel abgeleitet. Die Anwendung der anderen Formel führt aber genau zu den gleichen Ergebnissen (SCHRÖDER, *P.* [2] 18, 148; LANDOLT, *A.* 213, 75).

Ist das spec. Brechungsvermögen eines Lösungsmittels bekannt, so braucht man nur das Brechungsvermögen der Lösung eines Körpers zu bestimmen, um das Brechungsvermögen des Körpers selbst zu finden. Ist p der Procentgehalt der gelösten Substanz, $\frac{N-1}{D}$ das Brechungsvermögen der Lösung und $\frac{n-1}{d}$ dasjenige des Lösungsmittels, so ist das spec. Brechungsvermögen der Substanz:

$$\frac{n^1-1}{d^1} = \frac{100 \cdot \frac{N-1}{D} - (100-p) \cdot \frac{n-1}{d}}{p}$$

(KANONNIKOW, *Ж.* 15, 112; vrgl. dagegen JANOVSKY, *M.* 1, 513.)

Das Molekularbrechungsvermögen einer grofsen Anzahl von Verbindungen ist von Landolt (*J.* 1862, 23; 1864, 102; *A. Spl.* 4, 1), Haagen (*J.* 1867, 100 und Gladstone (*J.* 1870, 166) ermittelt worden. Pierre und Puchot (*J.* 1873, 136), sowie Long (*P. Beibl.* 1881, 576) bestimmten das Molekularbrechungsvermögen der Ester $C_nH_{2n}O_2$. (Das Brechungsvermögen wurde von Landolt bei 20° ermittelt; da aber die Werthe von n sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern wie jene von d, so ist das Brechungsvermögen unabhängig von der Temperatur). Aus seinen Versuchen zieht Landolt folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen konstant um etwa 7,60.

Alkohole	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.	Säuren	$M \cdot \frac{n-1}{d}$	Diff.
CH_4O	13,17		CH_2O_2	13,91	
C_2H_6O	20,70	7,53	$C_2H_4O_2$	21,11	7,20
C_3H_8O	28,30	7,60	$C_3H_6O_2$	28,57	7,46
$C_4H_{10}O$	36,11	7,81	$C_4H_8O_2$	36,22	7,65
$C_5H_{12}O$	43,89	7,88	$C_5H_{10}O_2$	44,05	7,83
			$C_6H_{12}O_2$	51,61	7,56
			$C_7H_{14}O_2$	59,40	7,79

2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde auch von Schrauf, *J.* 1863, 98, sowie von Dale und Gladstone beobachtet).

Isomere Körper	$C_6H_{12}O_2$	$M \cdot \frac{n-1}{d}$
Capronsäure	$C_6H_{11}O.OH$	51,61
Methylisovalerianat	$C_5H_9O_2.CH_3$	51,71
Aethylbutyrat	$C_4H_7O_2.C_2H_5$	51,32
Isoamylformiat	$CHO_2.C_5H_{11}$	52,09 .

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Brechungsvermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Buttersäure $C_4H_8O_2$ hat die gleiche Zusammensetzung wie Propionsäure $C_3H_6O_2$, und ebenso ist das Molekularbrechungsvermögen des Gemenges = 28,69, ebenso grofs wie das der Propionsäure = 28,57. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure $C_2H_4O_2$ + 1 Mol. Holzgeist CH_4O hat die gleiche Zusammensetzung ($CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$) und das gleiche Molekularbrechungsverm. = 34,42 wie Glycerin (= 34,32).

Berthelot zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsvermögen vieler Verbindungen aus jenem ihrer Komponenten berechnen lässt.

Molekularbrechungsvermögen von	Alkohol C_2H_6O	= 20,70
„ „ „	Ameisensäure CH_2O_2	= 13,91
		34,61
„ „ „	Wasser	= — 5,96
„ „ „	Aethylformiat $CHO_2.C_2H_5$	= 28,65 ber.
		(= 29,18 beob.)

Refraktionsäquivalente der Elemente. Aus dem Molekularbrechungsvermögen verschiedener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („Refraktionsäquivalent") in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt, bezogen auf die rothe Wasserstofflinie (α), für:

C = 5,0 (Landolt, *J.* 1864, 106; Gladstone, *J.* 1869, 173; Haagen, *J.* 1867, 100).
H = 1,3 (Landolt; Gladstone; Haagen).
O (einfach gebunden) = 2,80 (Landolt),
(doppelt „) = 3,40 (Landolt).
N = 4,1 (Gladstone); = 5,75 (Brühl, *A.* 200, 186; Kanonnikow, *Ж.* 15, 451).
S (einfach gebunden) = 14,10 (Nasini, *B.* 15, 2889; vrgl. Wiedemann, *P.* [2] 17, 579),
S (doppelt gebunden) = 15,61 (Nasini; vrgl. Wiedemann),
S (sechsfach „) = 7,67 (Kanonnikow, *Ж.* 15, 453),
S (zweifach „) = 13,80 (Kanonnikow).
Cl = 9,79 (Landolt; Haagen).
Br = 15,3 (Gladstone; Haagen).

J = 24,5 (GLADSTONE); 24,87 (HAAGEN).
P = 18,3 (GLADSTONE); 14,93 (HAAGEN).
Ag = 15,4 (GLADSTONE); 20,22 (HAAGEN).
Sb = 24,5 (?) (GLADSTONE); 25,66 (HAAGEN).
Si = 7,5 (?) (GLADSTONE); 7,90 (HAAGEN).
Sn = 19,2 (?) (GLADSTONE); 19,89 (HAAGEN).
Na = 4,8 (GLADSTONE); 4,89 (HAAGEN).

GLADSTONE hat (*J.* 1869, 173) das Refraktionsäquivalent aller Elemente berechnet und später (*Soc.* 45, 244) folgende Zahlen gegeben:

C in gesättigten Verbindungen	= 5	H	= 1,3
C in C_nH_{2n}	= 5,95	Cl	= 9,9
C doppelt gebunden	= 6,1	Br	= 15,3
O einfach gebunden	= 2,8	J	= 24,5
O doppelt gebunden	= 3,4	N	= 4,1
S einfach gebunden	= 14,1	N in Basen, Nitrokörper ...	= 5,1
S doppelt gebunden	= 16,0.		

KANONNIKOW (*Ж.* 16, 127) giebt folgende Refraktionsäquivalente:

	R_α	R_A		R_α	R_A		R_α	R_A
Li	3,12	2,97	Mg	6,95	6,51	Zn	9,84	9,38
Na	4,19	4,03	Ca	9,33	9,11	Cd	13,06	12,64
K	7,75	7,51	Sr	11,59	11,23	Hg	19,40	18,09
Rb	12,03	11,60	Ba	15,81	15,40	Cu	—	11,25
Cs	19,26	18,84				Ag	13,20	12,62.

Nur einwerthige Elemente — wie H, Cl, Br, J — haben ein unveränderliches Refraktionsäquivalent. Bei den mehrwerthigen Elementen wechselt dasselbe, je nach der Bindungsart der Elemente.

Das Molekularbrechungsvermögen einer Verbindung ist gleich der Summe der Refraktionsäquivalente ihrer Bestandtheile.

Holzgeist		Essigsäure	
C	= 5	C_2	= 10
H_4	= 5,2	H_4	= 5,2
O	= 3	O_2	= 6
	= 13,2 (ber.) = 13,2 (gef.)		= 21,2 (ber.) = 21,1 (gef.).

Nach den Versuchen von BRÜHL (*A.* 200, 139) ist nur die Molekularrefraktion von gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppirung der Atome. Bei den ungesättigten Körpern ist dieselbe gröfser als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, und zwar beträgt der Ueberschuss zwei Einheiten für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes (vrgl. GLADSTONE, *J.* 1870, 166). [Bei den aromatischen Verbindungen (C_6H_6, C_6H_7N . . .) kann die gröfsere Molekularrefraktion auch durch die Gegenwart von neun einfachen Bindungen erklärt werden, indem jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist (THOMSEN, *B.* 13, 2167)].

	Gef.	Ber.		Gef.	Ber.		Gef.	Ber.
C_2Cl_4	49,7	47,8	C_5H_8	38,7	34,6	C_6H_6	42,2	36,9
$C_3H_5(OH)$	27,1	25,2	C_6H_{10}	46,0	42,1	C_6H_7N	49,8	43,5
C_3H_4O	25,3	22,6				$C_6H_5(NO_2)$	52,6	46,8
C_3H_5Cl	32,6	30,6				C_7H_8	50,1	44,3
$C_4H_6O_2$	35,1	33,0				$C_7H_7(OH)$	53,2	47,2
C_5H_{10}	39,3	37,2				$C_9H_9O_2.C_2H_5$	83,3	77,3
Differenz (Mittel)		2			4			6

Die zur Berechnung benutzten Werthe sind C = 4,86; — H = 1,29; — O = 2,90; — N = 5,35; — Cl = 9,53. Sie beziehen sich auf einen Strahl von unendlich grofser Wellenlänge und gelten für ein spec. Gewicht bei 20°/4°.

Eine Ausnahme von obigem Gesetz machen einstweilen nur die Propargylverbindungen. In denselben kommt mehr wie eine Kohlenstoffdoppelbindung vor, und doch beträgt der Ueberschuss der gefundenen Molekularrefraktion über die berechnete nur 1,8.

	Gef.	Ber.
$C_3H_3(OH)$	24,0	22,6
$C_3H_3.OC_2H_5$	39,5	37,5
$C_3H_3.C_2H_3O_2$	39,7	37,8.

Die von Brühl ermittelte Abhängigkeit des Molekularbrechungsvermögens von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome fand Kanonnikow (*Ж.* 13, 272) an zahlreichen Beispielen bestätigt.

		Molekularrefraktion Berechnet	Gefunden
Dimethylallylcarbinol	$C_6H_{12}O$	47,5	49,8
Diäthylallylcarbinol	$C_8H_{16}O$	62,4	64,2
Methylallylpropylcarbinol	$C_8H_{16}O$	62,4	65,1
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O$	77,3	79,6
		Differenz (Mittel) =	2,4
Diallylcarbinol	$C_7H_{12}O$	52,4	56,6
Methyldiallylcarbinol	$C_8H_{14}O$	59,6	63,8
Propyldiallylcarbinol	$C_{10}H_{18}O$	74,5	78,7
		Differenz (Mittel) =	4,2.

Aus diesen Beobachtungen schliefst Brühl (*A.* 203, 51), dass dem einfach an Kohlenstoff gebundenen Kohlenstoffatom das Refraktionsäquivalent = 4,86 zukommt. Für jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom ist aber das Refraktionsäquivalent $r_A = 5,86$ und für jedes dreifach gebundene Atom $r_A = 5,76$. Dadurch lässt sich die Konstitution isomerer Körper erschliefsen. Aceton und Allylalkohol haben die gleiche Formel C_3H_6O. Im Aceton $CH_3.C:O.CH_3$ sind alle Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten, der Sauerstoff aber in doppelter. Es ist daher die theoretische Molekularrefraktion = 3.4,86 + 6.1,29 + 1.3,29 = 25,61 (und für r_α = 26,2, gefunden = 26,0). Im Allylalkohol $CH_2:CH.CH_2.OH$ ist ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom vorhanden, der Sauerstoff aber in einfacher Bindung und daher die Molekularrefraktion = 2.4,86 + 1.5,86 + 6.1,29 + 1.2,71 = 26,03 (für r_α = 27,9, gefunden = 27,9) (Brühl, *A.* 203, 257).

Nasini (*G.* 14, 150) macht darauf aufmerksam, dass das vorliegende Beobachtungsmaterial, angesichts der erheblichen Differenzen in den Angaben verschiedener Verfasser über Brechungsvermögen organischer Verbindungen (z. B. von Kanonnikow einerseits, Nasini und Bernheimer andererseits), den Satz: „für jede doppelte Bindung der Kohlenstoffatome wächst das Molekularbrechungsvermögen um eine konstante Gröfse“ nicht bestätigt.

Nach Brühl (*A.* 203, 263) sind die Brechungsindices der primären und der normalen Verbindungen gröfser als jene der sekundären und Isoverbindungen. Aber auch das spec. Gewicht der normalen (flüssigen) Fettkörper ist gröfser, als das der sekundären und tertiären Verbindungen. Da nun das spec. Brechungsvermögen der isomeren Fettkörper gleich ist $\left(\frac{n-1}{d} = \frac{n_1-1}{d_1}\right)$, so müssen Brechungsindices und Dichte steigen und fallen nach dem Verhältnisse $n-1 : n_1-1 = d : d_1$, d. h. die brechenden Kräfte sind den spec. Gewichten dieser Isomeren proportional.

Nach Janovsky (*M.* 1, 306) haben isomere Verbindungen keineswegs gleiche Brechungsexponenten. Diese sind z. B. (für die Linie D) für:

Buttersäure $C_4H_8O_2$	= 1,40220	Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	= 1,39670
Chlortoluol C_7H_7Cl	= 1,52900	Benzylchlorid C_7H_7Cl	= 1,53890.

Die homologen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} zeigen eine ungleiche Differenz der Brechungsexponenten (Janovsky). Diese sind bei 17° für:

Benzol C_6H_6	1,50300	Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$	1,4945
Toluol $C_6H_5(CH_3)$	1,49750	Pseudocumol $C_6H_3(CH)_3$	1,5006
Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	1,49275	Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	1,4915
Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$	1,4978		

Diese Differenz ist negativ bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, positiv bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}; bei den Alkyljodiden $C_nH_{2n+1}J$ aber wieder negativ (Janovsky, *M.* 1, 512). Eine gleiche Differenz in den Formeln involvirt nur dann eine Differenz der Brechungsexponenten, wenn die Substanzen einer Reihe von Isomeren angehören. Bei aromatischen Substanzen wächst der Brechungsexponent, wenn die Summe der Wasserstoffatome abnimmt (Janovsky). (Bemerkungen zu den Beobachtungen von Janovsky: Brühl, *B.* 14, 1306).

Schröder (*P.* [2] 15, 636) giebt andere Werthe für die Refraktionsäquivalente der Elemente. Nach ihm haben Kohlenstoff, Wasserstoff und der einfach gebundene Sauer-

stoff (in OH) den Werth (einer Stere) = 2,3 und der doppelt gebundene Sauerstoff (in CO) = 2.2,3 = 4,6. Es ist also z. B. die theoretische Molekularrefraktion der Propionsäure = 3.2,3 + 6.2,3 + 2,3 + 4,6 = 27,6 (gef. = 28,0). Das Aequivalent (die Stere) 2,3 schwankt etwas; sie nimmt zu mit steigendem Atomgewicht. In den ungesättigten Verbindungen hat das doppelt gebundene Kohlenstoffatom den Werth 2.2,3 = 4,6. Der gleiche Werth kommt den dreifach gebundenen Kohlenstoffatomen zu und den Kohlenstoffatomen des Benzols, als dem Ausgangsprodukt aller aromatischen Verbindungen.

Wendet man diese Betrachtungen auf andere Körper an, so ergiebt sich z. B., dass im Menthol $C_{10}H_{20}O$ nur einfach gebundener Kohlenstoff, dafür aber doppelt gebundener Sauerstoff vorkommt. Denn die beobachtete Molekularrefraktion ist = 77,6 und 77,6 : 32 = 2,43, während 77,6 : 33 (d. h. der Sauerstoff einfach gebunden, acht einfach und zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome) = 2,35. Dieser Sterenwerth der Elemente ist aber bei dem hohen Molekulargewicht des Menthols zu klein. — In den Terpenen $C_{10}H_{16}$ sind sechs einfach und vier doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

Die von SCHRÖDER aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten stimmen sehr nahe überein mit den gleichen von ihm aufgefundenen Gesetzmäfsigkeiten in den spec. Volumen der organischen Verbindungen. — Beziehung des Brechungsvermögens zum spec. Gewicht der Verbindungen: SCHRÖDER, *B.* 14, 2513.

Nach SCHRAUF (*Z.* 1867, 252) soll das (NEWTON'sche) Refraktionsäquivalent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ proportional dem spec. Volumen sein. Nach WÜLLNER (*J.* 1868, 111) findet zwischen Brechungsexponenten und Dichte keine strenge Proportionalität statt.

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse (LANDOLT, *A. Spl.* 4, 1).

Um das Gewichtsverhältniss, in welchem zwei Flüssigkeiten mit einander gemengt sind, zu erkennen, braucht man nur das spec. Gewicht der Mischung, sowie ihren Brechungsexponenten (für die rothe Linie des Wasserstoffspektrums oder für die gelbe Natriumlinie) zu bestimmen. Als bekannt vorausgesetzt wird die Dichte und der Brechungsindex einer jeden von diesen zwei Flüssigkeiten.

Beispiel. Für Weingeist C_2H_6O ist d = 0,8099 und n = 1,4076, also $\frac{n-1}{d} = 0{,}5033$.

Für Fuselöl (Isoamylalkohol) ist d = 0,7975 und n = 1,3620, also $\frac{n-1}{d} = 0{,}4539$.

Ein Gemisch von Weingeist und Fuselöl besafs eine Dichte d = 0,7997 und einen Brechungsexponenten n = 1,3666, also $\frac{n-1}{d} = 0{,}4584$. Enthielt das Gemisch x % Weingeist und y % Fuselöl, so ist I. 0,4539 x + 0,5033 y = 100.0,4584 und II. x + y = 100, also

x = 90,9 Thln. Weingeist (angewandt = 90,75),
y = 9,1 „ Fuselöl (angewandt = 9,25).

In gleicher Weise lässt sich der Procentgehalt von wässerigem Alkohol berechnen etc. Brechungsverhältnisse von wässerigen Zuckerlösungen: OBERMAYER, *J.* 1870, 165. [Die Anwendung der Formel $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ = const., statt der einfacheren Formel $\frac{n-1}{d}$ = const., führt zu weniger übereinstimmenden Resultaten (LANDOLT, *B.* 15, 1033).]

Ausgehend von dem spec. Brechungsvermögen der Elemente lässt sich, wie LANDOLT zeigte, auf optischem Wege eine Elementaranalyse ausführen. Man braucht dazu für einen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körper nur dessen Dichte und die Brechungsexponenten für die drei Linien α, β, γ des Wasserstoffspektrums zu bestimmen. Sind letztere n_α, n_β, n_γ und die Dichte = d, so ist:

$$100 \cdot \frac{n_\alpha - 1}{d} = A; \quad 100 \cdot \frac{n_\beta - 1}{d} = B; \quad 100 \cdot \frac{n_\gamma - 1}{d} = C$$

und der Procentgehalt an Kohlenstoff (x), Wasserstoff (y) und Sauerstoff (z):

$$0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = A$$
$$0{,}43093\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = B$$
$$0{,}43738\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17703\,z = C.$$

In diesen Gleichungen ist 0,42205 das spec. Brechungsvermögen des Kohlenstoffes $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ für die rothe Linie α, 0,43093 dasjenige für die rothe Linie β etc.

Brechungsindices von Gasen und Dämpfen: MASCART, *J.* 1878, 145.

Zusammenhang von Brechungsvermögen und Verbrennungswärme: BRÜHL, *M.* 2, 716; vergl. dagegen THOMSEN, *B.* 15, 66.

II. Cirkularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur:* LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Braunschweig, 1879.

Die Körper, welche die Polarisationsebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ (DESCLOIZAUX, *J.* 1870, 188), essigsaures Uranoxydnatron (MARBACH, *J.* 1855, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämmtlich Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.). Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker und Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie geschmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Stubstanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylaminalaun), welche sowohl im krystallisirten, wie gelösten Zustande Drehungsvermögen besitzen.

Bei den Körpern der ersten Klasse verschwindet das Drehungsvermögen durch Auflösen oder Schmelzen und ist daher nur durch die krystallinische Struktur bedingt. Es ist eine rein physikalische Erscheinung.

Die Körper der zweiten Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinöl, Kampher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehungsvermögen auch im Dampfzustande behalten. Dasselbe kommt daher dem einzelnen Moleküle zu, hängt also ab von der Anordnung der Atome und gehört dadurch in das Gebiet der Chemie.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Abweichungen, namentlich im Verhalten zu anderen aktiven Substanzen. Die Traubensäure enthält Krystallwasser; ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der isomeren Weinsäure, die überdies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehende Weinsäure liefert mit (aktivem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Linksweinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417). An den krystallisirbaren aktiven Substanzen beobachtet man meist das Auftreten von nicht kongruenten hemiëdrischen Flächen. Doch giebt es auch inaktive Substanzen, an deren Krystallen nicht kongruente Hemiëdrie beobachtet wurde.

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, das in den optisch-aktiven Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung der Atome im Raume*". Braunschweig, 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffatome als asymmetrische. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëders und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird, infolge ungleichartiger Anziehung, jedes der Radikale in einem anderen Abstande vom Kohlenstoff sich befinden. Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Aktivität erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, aufser einer rechts und links aktiven Modifikation noch eine inaktive, infolge intramolekularer Kompensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

Aus der Uebersicht der aktiven Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen* p. 25) ergiebt sich, dass

1. alle aktiven Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.

2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermögen zeigen.

3. Es giebt inaktive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläthylcarbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch direkte Synthese aus inaktivem Material erhaltenen Körper sind inaktiv. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist aktiv, die aus inaktiver Bernsteinsäure bereitete Aepfelsäure ist inaktiv.

Die Derivate eines aktiven Körpers bleiben aktiv, so lange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Ester, Amide etc. einer aktiven Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber durch eine tiefere Reaktion die Asymmetrie verloren, so hört der Körper auf, aktiv zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind aktiv:

$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$	$OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$ $OH.\overset{*}{C}H.CO_2H$	$CH_2.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$
Aepfelsäure	Weinsäure	Bernsteinsäure.

Entzieht man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe OH.CH., so entsteht aus beiden inaktive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung aktiver Körper in isomere inaktive findet häufig bei Einwirkung hoher Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht, beim Erhitzen mit etwas Wasser auf 160°, wesentlich in inaktive, nicht zerlegbare Traubensäure über.

Specifisches Drehungsvermögen. Bezeichnet

α = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel,
l = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,
d = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,
p = die Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),
c = p . d = die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung (die Koncentration),

so ist das spec. Drehungsvermögen $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l\,.\,p\,.\,d}$.

Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das spec. Drehungsvermögen meist ab, doch giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die specifische Rotation gelöster aktiver Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (Oudemans, *A.* 166, 65). Die meisten aktiven Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation.

Bezeichnet q die Gewichtsmenge inaktiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist:

$$[\alpha] = A + B.q + C.q^2.$$

Um die Konstanten und damit die wahre specifische Rotation zu ermitteln, stellt man zunächst drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der Fraunhofer'schen Linie D, so wird das spec. Drehungsvermögen durch $[\alpha]_D$ bezeichnet). Wird nun die Relation zwischen $[\alpha]$ und q graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck $[\alpha] = A + B.q$. Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Kurve nach der Formel $[\alpha] = A + B.q + C.q^2$ zu berechnen. Indem man q = 0 setzt, erhält man den Werth von A, d. h. die spec. Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für A erhaltenen Werthe zu nehmen (Landolt, *A.* 189, 331).

Die specifische Drehung, welche ein aktiver Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine konstante Gröfse und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von $[\alpha]$ diesen Werth haben, ist jedesmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, — 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, — 3. die Menge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (p = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 ccm (c = Koncentration), — 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volum der Lösung ermittelt wurde, — 5. die Drehungsrichtung (rechts: +; links: —).

Sehr auffallend ist, dass gewisse aktive Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das unbedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässeriger Lösung, wird verstärkt durch Zusatz von Alkalien (NaOH, KHO, MgO, BaO); bei Gegenwart von NH_3 oder Alkalisalzen (NaCl, Na_2SO_4, Borax) tritt Rechtsdrehung ein. Auch die Temperatur ist zuweilen von Einfluss. Das Drehungsvermögen (nach rechts) des Traubenzuckers

nimmt mit steigender Temperatur rasch ab. Man kann diese Erscheinungen erklären durch die Annahme einer schrauben- oder wendeltreppenförmigen Lagerung der aktiven Medien (LANDOLT, *B.* 13, 2336; vgl. PASTEUR; RAMMELSBERG, *B.* 2, 36).

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloïde: OUDEMANS, *A.* 182, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, *A.* 182, 146; OUDEMANS, *A.* 182, 63 u. 65.

Trehalose $C_{12}H_{26}O_{13}$, Arabinose $C_{12}H_{24}O_{12}$ und Saccharin $C_{12}H_{20}O_{10}$ krystallisiren rhombisch. Sie unterscheiden sich von einander nur durch die Elemente des Wassers; mit abnehmendem Wassergehalt fällt das Drehungsvermögen und wächst die Axe c, bei gleichbleibendem Axenverhältniss a : b (SCHEIBLER, *B.* 13, 2320):

		a	:	b	:	c	$[\alpha]_D$
Trehalose	$C_{12}H_{26}O_{13}$	0,6814	:	1	:	0,4171	= + 199
Arabinose	$C_{12}H_{24}O_{12}$	0,6783	:	1	:	0,4436	= + 118
Saccharin	$C_{12}H_{20}O_{10}$	0,6815	:	1	:	0,7413	= + 93,8

Molekulardrehungsvermögen. Bezeichnet P das Molekulargewicht eines Körpers, so ist nach KRECKE (*J. pr.* [2] 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen:

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}.$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enthaltener Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei aktiven Substanzen (KRECKE; LANDOLT, *B.* 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]$ abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substanz zukommende Drehungsvermögen A eine konstante Zahl ist, so haben die bisherigen theoretischen Spekulationen nur einen untergeordneten Werth.

Isomere Verbindungen haben nicht das gleiche Molekulardrehungsvermögen. Dasselbe ist z. B. beim Aethylidenchlorid etwas kleiner als beim Aethylenchlorid. (Vgl. DE LA RIVE, *A. ch.* (4), 15, 57; 22, 12, 18; BECQUEREL, *A. ch.* (5), 12, 1).

PERKIN (*Soc.* 45, 421) untersuchte das durch den Magnet hervorgerufene Drehungsvermögen flüssiger, organischer Verbindungen.

Als „magnetisches Molekulardrehungsvermögen" bezeichnet PERKIN den Ausdruck:

$$\frac{r . M}{r_1 . M_1 . d}$$

wo r das magnetische Drehungsvermögen einer Substanz vom spec. Gew. = d und dem Molekulargewicht M bedeutet, und r_1 und M_1 Drehungsvermögen und Molekulargewicht des Wassers ist. Die im Folgenden mitgetheilten Resultate beziehen sich auf die Linie D. Die spec. Gew. sind auf Wasser von der gleichen Temperatur bezogen:

Kohlenwasserstoffe:	Siedep.	Spec. Gew.	Mol. Drehungsvermögen	Temp.
Pentan C_5H_{12}	36—36,5°	0,63373 (15°); 0,62503 (25°)	5,638	17,2°
Isopentan C_5H_{12}	29—32°	0,62479 (15°); 0,6159 (25°)	5,750	16,4°
Hexan C_6H_{14}	68—70°	0,67392 (15°); 0,66619 (25°)	6,670	11,0°
Isohexan C_6H_{14}	59—62°	0,66334 (15°); 0,65538 (25°)	6,769	17,0°
Diisopropyl C_6H_{14}	—	0,668 (0°);	6,784	15°
Heptan C_7H_{16}	98,4° (cor.)	0,68851 (15°); 0,68142 (25°)	7,669	14,1°
Trimethyläthylen C_5H_{10}	36°	0,67037 (15°); 0,66143 (25°)	6,121	13,2°
Halogenderivate:				
Aethylchlorid C_2H_5Cl	—	0,92295 (2°); 0,91708 (6°)	4,039	5°
Propylchlorid C_3H_7Cl	44—45°	0,89296 (15°); 0,88125 (25°)	5,056	16,1°
Isopropylchlorid C_3H_7Cl	35°	0,86884 (15°); 0,8575 (25°)	5,159	17,2°
Isobutylchlorid C_4H_9Cl	68,5—69°	0,88356 (15°); 0,87393 (25°)	6,144	21,3°
Trimethylcarbinolchlorid C_4H_9Cl	51—52°	0,84712 (15°); 0,83683 (25°)	6,257	15°

Halogenderivate:	Siedep.	Spec. Gew.	Mol. Drehungs-vermögen	Temp.
Isoamylchlorid $C_5H_{11}Cl$	97—99°	0,88006 (15°); 0,87164 (25°)	7,168	19,5°
Dimethyläthylcarbinolchlorid $C_5H_{11}Cl$	85—86,5°	0,87086 (15°); 0,86219 (25°)	7,182	22°
Oktylchlorid $C_8H_{17}Cl$	182,5—183,5° (cor.)	0,87857 (15°); 0,87192 (25°)	10,128	18,1°
Sek. Oktylchlorid $C_8H_{17}Cl$	171—173° (cor.)	0,87075 (15°); 0,86388 (25°)	10.248	18,2°
Allylchlorid C_3H_5Cl	45—46°	0,94366 (15°); 0,93228 (25°)	6,008	19.6°
Methylenchlorid CH_2Cl_2	40°	1,33771 (15°); 1,32197 (25°)	4,313	11,9°
Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	83,7° (cor.)	1,25991 (15°); 1,24800 (25°)	5,485	14,4°
Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	57—57,5°	1,18450 (15°); 1,17120 (25°)	5,335	14,4°
β-Dichlorpropan $(CH_3)_2CCl_2$	69,7—71,2°	1,09657 (15°); 1,08476 (25°)	6,344	16,3°
Chloroform $CHCl_3$	62°	1,50085 (15°); 1,48492 (25°)	5,559	15,3°
α-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$	75,3—76,3°	1,32466 (15°); 1,31144 (25°)	6,740	17,6°
Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$	114,8—115,3°	1,45527 (15°); 1,44303 (25°)	6,796	16,7°
Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$	157—158°	1,39836 (15°); 1,38783 (25°)	7,897	21,6°
Chlorkohlenstoff CCl_4	76,9°	1,60500 (15°); 1,58873 (25°)	6,582	25,1°
Methylbromid CH_3Br	4,5°	1,73306 (0,8°); 1,72345 (2,2°)	4,644	1,5°
Aethylbromid C_2H_5Br	38,5—38,75°	1,44988 (15°); 1,43250 (25°)	5,851	19,7°
Propylbromid C_3H_7Br	70,8—71°	1,36110 (15°); 1,34739 (25°)	6,885	19,2°
Isopropylbromid C_3H_7Br	59°	1,31978 (15°); 1,30522 (25°)	7,003	17.1°
Isobutylbromid C_4H_9Br	91,3—92,3°	1,27221 (15°); 1,25984 (25°)	8,003	16,2°
Trimethylcarbinolbromid C_4H_9Br	70,5—72,5°	1,20200 (15°); 1,18922 (25°)	8,238	17.8°
Isoamylbromid $C_5H_{11}Br$	120,2—120,7° (cor.)	1,21927 (15°); 1,20834 (25°)	9,042	17,3°
Oktylbromid $C_8H_{17}Br$	203—204° (cor.)	1,11798 (15°); 1,10993 (25°)	12,025	19,9°
Methylenbromid CH_2Br_2	96,5—97,7° (cor.)	2,49850 (15°); 2,47745 (25°)	8,110	15,9°
Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$	131,5—131,6° (cor.)	2,18895 (15°); 2,17197 (25°)	9,700	15,2°
Aethylidenbromid $C_2H_4Br_2$	108—110°	2,10294 (15°); 2,08540 (25°)	9,1	
Propylenbromid $C_3H_6Br_2$	142—142,3° (cor.)	1,94474 (15°); 1,93030 (25°)	10,820	15,1°
β-Dibrompropan $(CH_3)_2.CBr_2$	114—116°	1,84761 (15°); 1,83140 (25°)	10,137	20,7°
Trimethylenbromid $C_3H_6Br_2$	135,6—136,5 bei 330 mm	1,98236 (15°); 1,96836 (25°)	10,341	19,6°
Isobutylenbromid $C_4H_8Br_2$	147—150°	1,74343 (15°); 1,73083 (25°)	11,890	14,5°
Trimethyläthylenbromid $C_5H_{10}Br_2$	126—127,5° bei 215 mm	1,63699 (15°); 1,62595 (25°)	12,947	12,6°
Bromoform $CHBr_3$	120,3° bei 330 mm	2,90450 (15°); 2,88421 (25°)	11,626	17,9°
Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$	188,5—189,5° (cor.)	— —	12,897	11,7°
Allyltribromid $C_3H_5Br_3$	—	2,41344 (15°); 2,39856 (25°)	14,068	17,0°
Bromäthylenchlorid $C_2H_3Br.Cl_2$	139—140° (cor.)	1,86850 (15°); 1,85420 (25°)	10,995	21,6°
Methyljodid CH_3J	42,3°	2,28517 (15°); 2,25288 (25°)	9,009	19,5°
Aethyljodid C_2H_5J	72,3—72,5°	1,94332 (15°); 1,92431 (25°)	10,075	18,1°
Propyljodid C_3H_7J	102—103°	1,76732 (10°); 1,75853 (15°)	11,080	18,1°
Isopropyljodid C_3H_7J	89—89,5°	1,71630 (15°); 1,70049 (25°)	11,182	26,3°
Isobutyljodid C_4H_9J	83—83,25° bei 250 mm	1,61385 (15°); 1,60066 (25°)	12,199	19,4°
Isoamyljodid $C_5H_{11}J$	148,25° (cor.)	1,51000 (15°); 1,49811 (25°)	13,200	19,6°
Sekund. Hexyljodid $C_6H_{13}J$	125,8—126,5° bei 220 mm	1,42694 (15°); 1,41631 (25°)	14,229	23,9°
Oktyljodid $C_8H_{17}J$	192—194° bei 330 mm	1,34069 (15°); 1,33163 (25°)	16,197	20,7°
Methylenjodid CH_2J_2	151—153° bei 330 mm	3,28528 (15°); 3,26555 (25°)	18,827	15,0°
Alkohole:				
Methylalkohol CH_4O	65,8—66°	0,79726 (15°); 0,78941 (25°)	1,640	18,7°

Alkohole:	Siedep.	Spec. Gew.	Mol. Drehungs-vermögen	Temp.
Aethylalkohol C_2H_6O	78,5°	0,79503 (15°); 0,78820 (25°)	2,780	16,8°
Propylalkohol C_3H_8O	98°	0,80883 (15°); 0,80247 (25°)	3,768	15,6°
Isopropylalkohol C_3H_8O	82,5—83,5°	0,79136 (15°); 0,78451 (25°)	4,019	17,9°
Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	107,6—108,3° (cor.)	0,80692 (15°); 0,80085 (25°)	4,936	17,7°
Trimethylcarbinol $C_4H_{10}O$	81,5—82°	0,78356 (25°); 0,77605 (35°)	5,122	24,3°
Isoamylalkohol, aktiver $C_5H_{12}O$	130,5—131,5° (cor.)	0,81495 (15°); 0,80911 (25°)	5,943	19,9°
Isoamylalkohol, inaktiver $C_5H_{12}O$	131,5° (cor.)	0,81353 (15°; 0,80776 (25°)	5,959	18,6°
Dimethyläthylcarbinol $C_5H_{12}O$	101,5—102° (cor.)	0,81438 (15°); 0,80689 (25°)	5,987	19,2°
Norm. Heptylalkohol $C_7H_{16}O$	175—177° (cor.)	0,83076 (15°); 0,82523 (25°)	7,850	12,6°
Oktylalkohol $C_8H_{18}O$	195—196° (cor.)	0,83007 (15°); 0,82490 (25°)	8,880	20,0°
Sek. Oktylalkohol $C_8H_{18}O$	179,5° (cor.)	0,82364 (15°); 0,81781 (25°)	9,004	12,4°
Aethylenglykol $C_2H_6O_2$	196—199° (cor.)	1,11678 (15°); 1,11208 (25°)	2,943	15,1°
Pinakon $C_6H_{14}O_2$	170° (cor.)	0,96718 (15°); 0,96087 (25°)	7,245	23,0°
Glycerin $C_3H_8O_3$	290—290,5° (cor.)	1,26241 (15°); 1,25881 (25°)	4,111	16,0°
Aether:				
Diäthyläther $C_4H_{10}O$	34,6°	0,72008 (15°); 0,70991 (25°)	4,777	20,0°
Isoamyloxyd $C_{10}H_{22}O$	172,5—173° (cor.)	0,78073 (15°); 0,77408 (25°)	11,168	15,6°
Säuren:				
Ameisensäure CH_2O_2	101°	1,22734 (15°); 1,21741 (25°)	1,671	20,8°
Essigsäure $C_2H_4O_2$	118—118,5	1,05704 (15°); 1,04792 (25°)	2,525	21,04°
Propionsäure $C_3H_6O_2$	141,3° (cor.)	0,99833 (15°); 0,98963 (25°)	3,462	20,3°
Buttersäure $C_4H_8O_2$	161—163° (cor.)	0,96704 (15°); 0,95882 (25°)	4,472	18,8°
Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	153—153,5° (cor.)	0,95386 (15°); 0,94567 (25°)	4,479	17,8°
Norm. Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$	185,2—187,2° (cor.)	0,94462 (15°); 0,93749 (25°)	5,513	13,6°
Isovaleriansäure $C_5C_{10}O_2$	175,5—176,5° (cor.)	0,93355 (15°); 0,92610 (25°)	5,635	16,0°
Oenanthsäure $C_7H_{14}O_2$	222—222,5° (cor.)	0,92245 (15°); 0,91602 (25°)	7,552	14,5°
Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$	211° (cor.) bei 338 mm	0,91275 (15°); 0,90826 (25°)	8,565	18,5°
Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$	247—250°	0,91028 (15°); 0,90484 (25°)	9,590	19,8°
Ester:				
Ameisensäuremethyl-ester $C_2H_4O_2$	32—32,5°	0,98239 (15°); 0,96948 (25°)	2,495	16,5°
Ameisensäureäthyl-ester $C_3H_6O_2$	54,2°	0,92987 (15°); 0,91881 (25°)	3,564	18,8°
Ameisenpropylester $C_4H_8O_2$	80,5—81,5°	0,90989 (15°); 0,90016 (25°)	4,534	23,4°
Essigsäuremethylester $C_3H_6O_2$	57,5°	0,93975 (15°); 0,92858 (25°)	3,362	22°
Essigsäureäthylester $C_4H_8O_2$	77,5°	0,90724 (15°); 0,89711 (25°)	4,462	14,5°
Essigsäurepropylester $C_5H_{10}O_2$	102—102°	0,89331 (15°); 0,88398 (25°)	5,487	15,2°
Essigsäureisobutylester $C_5H_{10}O_2$	117° (cor.)	0,87743 (15°); 0,86885 (25°)	6,623	10,0°
Essigsäureoktylester $C_{10}H_{20}O_2$	211,3—212° (cor.)	0,87443 (15°); 0,86776 (25°)	10,601	16,1°
Essigsäurecetylester $C_{18}H_{36}O_2$	277—278° (bei 190 mm)	0,86404 (15°); 0,86120 (25°)	18,772	20,7°
Essigsäureäthylenester $C_2H_4(C_2H_3O_2)_2$	190—190,5°	1,11076 (15°); 1,10183 (25°)	6,454	18,0°
Propionsäureäthylester $C_5H_{10}O_2$	99,5—99,8°	0,89579 (15°); 0,88628 (25°)	5,452	15,7°
Propionsäurepropylester $C_6H_{12}O_2$	122—123° (cor.)	0,88684 (15°); 0,87806 (25°)	6,429	21,3°

Ester:	Siedep.	Spec. Gew.	Mol. Drehungs-vermögen	Temp.
Propionsäureisopropyl-ester $C_6H_{12}O_2$	109,5—110,5° (cor.)	0,87172 (15°); 0,86262 (25°)	6,595	13,9°
Propionsäureäthylenester $C_2H_4(C_5H_5O_2)_2$	210,5°—212° (cor.)	1,05440 (15°); 1,04566 (25°)	8,318	21,2°
Buttersäuremethylester $C_5H_{10}O_2$	102—103°	0,90365 (15°); 0,89452 (25°)	5,387	16,4°
Buttersäureäthylester $C_6H_{12}O_2$	121—121,5° (cor.)	0,88493 (15°); 0,87615 (25°)	6,477	16,1°
Isobuttersäureäthylester $C_6H_{12}O_2$	110—110,6°	0,87580 (15°); 0,86695 (25°)	6,479	21,8°
Isovaleriansäureäthylester $C_7H_{14}O_2$	135—135,3° (cor.)	0,87136 (15°); 0,86316 (25°)	7,615	18,0°
Capronsäureäthylester $C_8H_{16}O_2$	166,5°—168,5° (i. D.)	0,87716 (15°); 0,86961 (25°)	8,509	17,4°
Oenanthsäureäthylester $C_9H_{18}O_2$	187—189,5° (cor.)	0,87181 (15°); 0,86482 (25°)	9,541	14,9°
Oenanthsäureheptylester $C_{14}H_{28}O_2$	276—278° (cor.)	0,86522 (15°); 0,85933 (25°)	14,655	13,6°
Pelargonsäureäthylester $C_{11}H_{22}O_2$	226—228° (i. D.)	0,87033 (15°); 0,86407 (25°)	11,571	18,2°
α-Crotonsäureäthylester $C_6H_{10}O_2$	138—140° (cor.)	0,92680 (15°); 0,91846 (25°)	7,589	24,4°
Oleïnsäureäthylester $C_{20}H_{38}O_2$	306—308° bei 307 mm	0,87525 (15°); 0,86991 (25°)	21,909	15,0°
Acetessigsäureäthyl-ester $C_8H_{14}O_3$	152,5—153° bei 330 mm	1,03174 (15°); 1,02353 (25°)	6,501	16,25°
Allylacetessigsäureäthyl-ester $C_{11}H_{18}O_3$	213—214° (cor.) bei 720 mm	0,99272 (15°); 0,98542 (25°)	10,382	13,9°
Oxalsäureäthylester $C_6H_{10}O_4$	185° (cor.)	1,08563 (15°); 1,07609 (25°)	6,654	12,8°
Malonsäuremethylester $C_5H_8O_4$	181,5°	1,16028 (15°); 1,15110 (25°)	5,280	17,1°
Malonsäureäthylester $C_7H_{12}O_4$	197,7—198,2° (cor.)	1,06104 (15°); 1,05248 (25°)	7,410	14,1°
Bernsteinsäuremethyl-ester $C_6H_{10}O_4$	195,3° (cor.)	1,12611 (15°); 1,11718 (25°)	6,232	18,2°
Bernsteinsäureäthylester $C_8H_{14}O_4$	216,5° (cor.)	1,04645 (15°); 1,03832 (25°)	8,380	17,8°
Bernsteinsäureisobu-tylester $C_{12}H_{22}O_4$	264,8—265,8° (cor.)	0,97374 (15°); 0,96670 (25°)	12,707	14,5°
Isobernsteinsäureäthyl-ester $C_8H_{14}O_4$	198,5—199,5° (cor.)	1,02132 (15°); 1,01295 (25°)	8,326	17,7°
Brenzweinsäureäthyl-ester $C_9H_{16}O_4$	217,5—218,5° (cor.)	1,01885 (15°); 1,01126 (25°)	9,347	17,4°
Dimethylmalonsäureäthyl-ester $C_9H_{16}O_4$	196,2—196,7° (cor.)	1,00153 (15°); 0,99356 (25°)	9,268	14,4°
Aethylmalonsäureäthyl-ester $C_9H_{16}O_4$	209,5—210,5° (cor.)	1,01235 (15°); 1,00441 (25°)	9,272	15,5°
Propylmalonsäureäthyl-seter $C_{10}H_{18}O_4$	193,5—194,5° (i. D.) bei 330 mm	0,99309 (15°); 0,98541 (25°)	10,367	18,1°
Isopropylmalonsäure-äthylester $C_{10}H_{13}O_4$	188—188,5° (i. D.) bei 330 mm	0,99271 (15°); 0,98521 (25°)	10,482	16,9°
Diäthylmalonsäureäthyl-ester $C_{11}H_{20}O_4$	230—230,5° (cor.)	0,99167 (15°); 0,98441 (25°)	11,197	18,8°
Korksäureäthylester $C_{12}H_{22}O_4$	251—253° (i. D.) bei 320 mm	0,98519 (15°); 0,97826 (25°)	12,461	14°
Sebacinsäureäthylester $C_{14}H_{26}O_4$	307—308° (cor.)	0,96824 (15°); 0,96049 (25°)	14,496	14°

Ester:	Siedep.	Spec. Gew.	Mol. Drehungsvermögen	Temp.
Allylmalonsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_4$	193,5—194,5° bei 330 mm	1,01397 (15°); 1,00620 (25°)	11,281	13,7°
Diallylmalonsäureäthylester $C_{13}H_{20}O_4$	201—204° bei 225 mm	0,99997 (15°); 0,99301 (25°)	14,998	22°
Acetbernsteinsäureäthylester $C_{10}H_{16}O_5$	239—240° bei 330 mm	1,08809 (15°); 1,08049 (25°)	10,343	22,7°
Aldehyde:				
Acetaldehyd C_2H_4O	21—22°	0,79509 (10°); 0,78761 (16°)	2,385	16,3°
Paraldehyd $(C_2H_4O)_3$	103—103,7° (cor.)	0,99925 (15°); 0,99003 (25°)	6,662	17,3°
Propionaldehyd C_3H_6O	47—49°	0,80648 (15°); 0,79664 (25°)	3,332	13,6°
Isobutyraldehyd C_4H_8O	63—64°	0,79722 (15°); 0,78787 (25°)	4,321	19,3°
Isovaleraldehyd $C_5H_{10}O$	92—94°	0,80405 (15°); 0,79607 (25°)	5,487	13,4°
Oenanthol $C_7H_{14}O$	152,2—153,2° (cor.)	0,82264 (15°); 0,81578 (25°)	7,422	16,2°
Dimethylacetal $C_4H_{10}O_2$	64°	0,85739 (15°); 0,84764 (25°)	4,647	15,5°
Acetal $C_6H_{14}O_2$	104—104,1°	0,83187 (15°); 0,82334 (25°)	6,968	16,1°
Ketone:				
Aceton C_3H_6O	55,6—55,9°	0,79652 (15°); 0,78669 (25°)	3,514	15,2°
Methylpropylketon $C_5H_{10}O$	102°	0,81236 (15°); 0,80435 (25°)	5,499	16,1°

Das Molekulardrehungsvermögen ändert sich stätig bei homologen Verbindungen und zwar um 1,023 für je 1 CH_2. Für die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (von der Propionsäure angefangen) beträgt dasselbe = 0,391 + n . 1,023.

	Beobachtet	Berechnet
$C_3H_6O_2$	3,462	3,462
$C_4H_8O_2$	4,472	4,485
$C_5H_{10}O_2$	5,513	5,508
$C_7H_{14}O_2$	7,552	7,554
$C_8H_{16}O_2$	8,565	8,577
$C_9H_{18}O_2$	9,590	9,600.

Das Molekulardrehungsvermögen der Aethylester dieser Säuren ist = 0,337 + n . 1,023; für die normalen Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ ist es = 0,699 + n . 1,023 u. s. w. Isoverbindungen haben zum Theil ein anderes, höheres Drehungsvermögen als die isomeren Verbindungen mit normaler Konstitution:

Pentan C_5H_{12}	5,638	Butylalkohol $C_4H_{10}O$	4,791
Isopentan C_5H_{12}	5,750	Isobutylalkohol $C_4H_{10}O$	4,936.

Isomere Verbindung haben überhaupt ein verschiedenes Drehungsvermögen:

Propionaldehyd C_3H_6O	3,332	Aethylenchlorid $C_2H_4Cl_2$	5,485
Aceton C_3H_6O	3,514	Aethylidenchlorid $C_2H_4Cl_2$	5,325.

III. Fluorescenz. Experimentaluntersuchungen: Lommel, *J.* 1876, 140; 1877, 177; 1878, 161.

Fluorescenz der Anthracenderivate s. Anthracen.

IV. Phosphorescenz. Viele organische Verbindungen phosphoresciren, wenn sie sich, in Gegenwart von Alkali, mit aktivem Sauerstoff verbinden. Statt Kali können auch Ammoniumbasen, Cholin oder Neurin benutzt werden. Das Phosphorescenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen (Radziszewsky, *A.* 203, 305).

Die phosphorescirenden Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen theilen. 1. Solche, die auf Zusatz von Alkalien leuchten, wenn sie aktiven Sauerstoff schon enthalten. Hierher gehören: aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Calmusöl, Dillöl u. s. w. Diese Körper leuchten am schönsten, wenn sie mit trocknem KOH oder NaOH erwärmt werden. — 2. Verbindungen, welche auf Zusatz von Alkali selbst aktiven Sauerstoff bilden und sich mit ihm verbinden. Hierher gehören Aldehyde, namentlich polymerisirte, und Körper, die mit Alkalien Aldehyde erzeugen (z. B. Lophin). Alle diese Körper leuchten

nicht in wässeriger Lösung, sondern nur in Berührung mit alkoholischem Kali (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 597).

V. Absorptionsspektra. Verbindungen der Fettreihe d. h. solche, in welchen die Kohlenstoffatome eine offene Kette bilden, zeigen keine Absorptionsspektra (Banden). Solche sind aber den Verbindungen der aromatischen Reihe eigenthümlich, fehlen jedoch den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen, wie z. B. den Terpenen, dem $C_6H_6.Cl_6$, Kampher und Kamphersäure (HARTLEY. *Soc.* 39, 153).

Wendet man genügend lange Flüssigkeitsschichten an (zwei bis acht englische Fuſs), so zeigen fast alle flüssigen Verbindungen (auch Wasser) Absorptionsspektra, ausgenommen CS_2 u. CCl_4. Die Absorptionsstreifen von homologen Substanzen bieten mancherlei Regelmäſsigkeiten dar (RUSSELL, LAPRAIX, *Soc.* 39, 168).

Spektra der Azofarbstoffe: LANDAUER, *B.* 14, 391.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorptionspektra gelöster Substanzen: KUNDT, *J.* 1874, 161; 1878, 177; — VOGEL, *B.* 11, 622, 913, 1363; — CLAES, *J.* 1878, 177; LEPEL, *B.* 11, 1146.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spektrums durch organische Substanzen. HARTLEY und HUNTINGTON (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1. Normale Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als die normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt.
2. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alkoholen zu.
3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spektra.

Magnetisches Verhalten.

Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate: WIEDEMANN, *Z.* 1869, 239.

Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc.: SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157). — Bestimmung des Widerstandes schlechtleitender Flüssigkeiten: DOMALIP, *J.* 1877, 162.

Elektro-optisches Verhalten der organischen Verbindungen: KERR, Phil. Mag. (5) 13, 154, 248; vgl. *J.* 1879, 142.

Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.

Die Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der Natur der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die chemische Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorangeschickt. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten der Glieder einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber auch statt bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus (derselben Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, direkt Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit Ammoniak und mit Alkalidisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht nur die Aldehyde von der Formel $C_nH_{2n}O$, sondern auch die von der Formel $C_nH_{2n-2}O$ oder $C_nH_{2n-8}O$, $C_nH_{2n-10}O$ etc.

Diesen verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reagenzien ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Formeln bringen lässt. Vermöge seiner grofsen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das Chlor in der Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben Wasserstoff entzieht und sich an die Stelle von Wasserstoff setzt ($CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$).

Der Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten Reagenzien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter eines jeden Reagenzes einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbindungen andererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine Reaktion in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach denen wir Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff anlagern etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren Methoden ausgearbeitet worden. Eine solche Methode von allgemeinster Anwendbarkeit (aber nur für Körper der aromatischen Reihe) besteht z. B. in der Anwendung von Chloraluminium (FRIEDEL, *J.* 1877, 320, 625). In Gegenwart von wenig wasserfreiem Chloraluminium gelingt es leicht, in den Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direct Sauerstoff, Schwefel anzulagern und ebenso Kohlenstoff (in der Form von CH_3, CO, COCl).

Oxydationen. Als Oxydation betrachten wir die direkte Anlagerung von Sauerstoff an eine organische Verbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffes sich in der Form von CO_2 vom Molekül loslöst, bezeichnen wir als Verbrennungen (partielle und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die Reaktionen, bei denen das Molekül der zu oxydirenden Verbindung in Körper mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydation der Ketone).

Als Oxydation sind folgende Reaktionen zu bezeichnen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3.CH_2.OH} + O = CH_3.CH(OH)_2 = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + H_2O \qquad \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.COH} + O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H}$$

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2.CH.CO_2H} + O = \underset{\text{Oxyisobuttersäure.}}{(CH_3)_2.C(OH).CO_2H}$$

Eine theilweise Verbrennung erfolgt bei der Oxydation der Ketone:

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + O_3 = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO_2H} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{H.CO_2H}$$

Die Natur des Oxydationsmittels ist sehr häufig von Einfluss auf den Verlauf der Oxydation. Naphtalin giebt z. B. beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid wesentlich Naphtochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ($K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphtochinon, dafür aber mehr Phtalsäure. — o-Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ kann nicht durch Chromsäure, wohl aber durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt werden.

Unterwirft man ungesättigte Körper aus der Fettreihe der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt meistens eine Sprengung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für sich und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprodukte über (KEKULÉ, *A.* 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in Essigsäure und Oxalsäure (resp. CO_2):

$$\underset{\text{Crotonsäure}}{CH_3.CH:CH.CO_2H} = CH_3.CH + CH.CO_2H \quad \text{und}$$

$$CH_3.CH + O_2 = \underset{\text{(Essigsäure)}}{CH_3.CO_2H} \qquad CH.CO_2H + O_2 = \underset{\text{(Oxalsäure).}}{CO_2H.CO_2H}$$

Aus dem Allylalkohol und Allyljodid kann aber keine Essigsäure entstehen:

$$\underset{\text{Allylalkohol}}{CH_2:CH.CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Allyljodid}}{CH_2:CH.CH_2J}$$

denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als CH_2 los, und der Rest $CH.CH_2.OH$ (oder $CH.CH_2J$) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt ihm aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylalkohol und Allyljodid geben daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure CH_2O_2 und Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387).

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Gegenwart stark negativer Gruppen (NO_2, CO_2H, SO_3H) ab. Während Toluol $C_6H_5.CH_3$ und selbst gechlortes Toluol $C_6H_4Cl.CH_3$ von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt werden, wird Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Oxydation des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss dasselbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Dinitrotoluol $C_6H_3(NO_2)_2CH_3$ wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe (NO_2, Cl, SO_3H), so wird diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, nicht oxydirt.

CH_3, NO_2, CH_3 giebt CO_2H, NO_2, CH_3 — NO_2, CH_3, CH_3, CH_3 giebt NO_2, CH_3, CH_3, CO_2H

Wendet man aber alkalische Oxydationsmittel an (alkalische Chamäleonlösung; Schmelzen mit Aetzkali), so wird gerade das neben der negativen Gruppe befindliche Alkyl oxydirt:

CH_3, SO_3H, C_3H_7 giebt CO_2H, SO_3H, $C_3H_6(OH)$

Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben, bei der Oxydation, isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu CO_2H oxydirt wird. a-Trimethylbenzol $C_6H_3(CH_3)_3$ giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$, — s$C_6H_3(CH_3)_3$ giebt nur eine Säure $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$.

Oxydationen können ausgeführt werden durch: Sauerstoff, Ozon, H_2O_2, Schwefel (siehe S. 96), Chlor (in Gegenwart von Wasser), Brom, Jod, fixe Alkalien, HgO, PbO, PbO_2, MnO_2, CuO, Ag_2O, HClO, HNO_3, H_2SO_4, CrO_3, CrO_2Cl_2, $FeCl_3$, $KMnO_4$, rothes Blutlaugensalz und Alkali. Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist in den betreffenden Kapiteln abgehandelt.

Oxydation von tertiärem Wasserstoff — s. $KMnO_4$.

Indirekte Oxydation. Um an einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben zunächst ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd gegen Hydroxyl aus. Diese Reaktion ist von allgemeinster Anwendbarkeit.

I. $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$; — II. $CH_3Cl + H_2O = CH_3(OH) + HCl$.
I. $C_4H_6O_4 + Br_4 = C_4H_4Br_2O_4 + 2HBr$; — II. $C_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O = C_4H_6O_6 + 2HBr$.

Ist das Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden — wie z. B. in den Säurechloriden R.COCl — so kocht man den Körper mit Wasser und Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber ausgeschieden. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässeriger oder alkoholischer). In manchen Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure $C_2H_4O_3$ stellt man z. B. am bequemsten dar durch Kochen von Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$ mit viel Wasser. Ist der Körper sehr resistent (z. B. gechlorte Kohlenwasserstoffe), so erhitzt man ihn mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionsprodukte der aromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Umlagerungen erfolgen):

$$C_6H_4Cl.CO_2H + 2NaOH = C_6H_4(OH).CO_2Na + NaCl + H_2O.$$
Chlorbenzoësäure — Oxybenzoësäure.

Statt den Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu ersetzen, kann man auch den Schwefelsäurerest SO_3H einführen. (Letzteres gelingt leicht durch Behandeln der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure.) Die entstehende Sulfonsäure wird dann mit NaOH (oder KOH) verschmolzen:

I. $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5(SO_3H)$;
II. $C_6H_5.SO_3H + 3NaOH = C_6H_5.ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$.

Diese Art der indirekten Anlagerung von Sauerstoff ist besonders in der aromatischen Reihe bequem ausführbar.

In der aromatischen Reihe bewirkt man auch dadurch sehr oft eine Anlagerung von Sauerstoff, dass man ein Nitroderivat darstellt, dieses in ein Amidoderivat umwandelt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt. C_6H_6, $C_6H_5(NO_2)$, $C_6H_5.NH_2$, $C_6H_5.OH$.

Indirekte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und entzieht dann das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.

$C_3H_6O_2$	$C_3H_5JO_2$	$2(C_3H_5O_2)$
Propionsäure	Jodpropionsäure	Adipinsäure.

Sind zwei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so können dieselben durch bloſses Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen werden (Swarts, *Z.* 1868, 257):

$$C_3H_6Cl_2O + 2KJ = C_3H_6O + 2KCl + 2J$$
Dichlorhydrin — Allylalkohol

$$C_4H_4Br_2O_4 + 2KJ = C_4H_4O_4 + 2KBr + 2J$$
Dibrombernsteinsäure — Fumarsäure.

Steht zu befürchten, dass das freiwerdende Jod eine sekundäre Reaktion bewirkt, so setzt man dem Gemenge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (Berthelot, *A.* 100, 124).

Sind beide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so werden sie durch KJ nicht eliminirt:

$$CHCl_2.CO_2H + 2KJ = CHJ_2.CO_2H + 2KCl.$$

Reduktionen. Zu den Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung von Wasserstoff; — 3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff.

1. Entziehung von Sauerstoff. Gesättigte, einbasische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_2$ werden in Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-8}O$ übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze mit Calciumformiat glüht.

$$(CH_3.CO_2)_2Ca + (CHO_2)_2Ca = 2CH_3.COH + 2CaCO_3.$$

Die mehratomigen (gesättigten) Alkohole verlieren beim Kochen mit Ameisensäure die Gruppe H_2O_2 (Henninger, *B.* 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht

dadurch ein n—2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäureester zerfällt dann unter Bildung von CO_2:

$$C_3H_5(OH)_3 + CH_2O_2 = C_3H_5(CHO_2)(OH)_2 + H_2O$$
Glycerin Ameisensäure — Monoformin

$$C_3H_5(CHO_2)(OH)_2 = CO_2 + H_2O + C_3H_5(OH)$$
Monoformin — Allylalkohol

$$C_4H_6(OH)_4 + CH_2O_2 = CO_2 + 2H_2O + C_4H_6(OH)_2$$
Erythrit — Butinglykol.

Den Phenolen, Chinonen und Oxychinonen (in der aromatischen Reihe) wird der Sauerstoff durch Glühen mit Zinkstaub entzogen (BAEYER, *A.* 140, 295):

$$C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$$
Phenol — Benzol

$$C_{14}H_8O_2 - O_2 + H_2 = C_{14}H_{10}$$
Anthrachinon — Anthracen.

Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffentziehung. Die Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erforderlichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

Der Sauerstoff kann den organischen Verbindungen sehr oft durch Jodwasserstoffsäure entzogen werden. Ferner in gewissen Fällen durch Natrium, H_2S, SO_2, KCN, Ameisensäure (s. diese).

Indirekte Reduktion. Eine andere Methode zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe besteht darin, dass man die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dann das Chlor gegen Wasserstoff austauscht (vermittelst Natriumamalgam). Die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor kann bei Alkoholen durch HCl, sonst allgemein durch PCl_5 bewirkt werden).

$$C_3H_5(OH)_3 + HCl = C_3H_5(OH)_2Cl + H_2O$$
Glycerin — Chlorhydrin

$$C_3H_5(OH)_2Cl + 2H = C_3H_6(OH)_2 + HCl$$
Chlorhydrin — Propylenglykol.

Phenole gehen durch Erhitzen mit NH_3 in Basen über, aus denen durch Aethylnitrit Kohlenwasserstoffe hervorgehen. $C_6H_5.OH$, $C_6H_5.NH_2$, C_6H_6.

Entziehung von Wasser. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation gröfstentheils in Wasser und Acetamid.

$$C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + H_2O.$$

Oxysäuren der Fettreihen, d. h. Säuren, welche aufser dem Carboxyl noch ein Hydroxyl enthalten, zerfallen häufig unter Verlust von Wasser. Höchst auffallend ist, dass gerade diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an der γ-Stelle enthalten, sich durch besondere Unbeständigkeit auszeichnen und oft schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein säureartiges Anhydrid (Lakton) übergehen. So wandelt sich die γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ schon beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid $CH_3.\overset{}{CH}.CH_2.CH_2.CO$ (mit O-Brücke zwischen CH und CO) um, welches sich wie eine einbasische Säure verhält und nur beim Kochen mit Baryt wieder in γ-Oxyvaleriansäure übergeht. Die α- und β-Oxysäuren sind viel beständiger und verlieren nur bei der Destillation Wasser. Dabei gehen die α-Oxysäuren in Anhydride, die β-Oxysäuren in ungesättigte Säuren über.

$$\text{I. } CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CH\langle{}^{CO}_{O} + H_2O$$
α-Oxypropionsäure — Anhydrid

$$\text{II. } CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O$$
β-Oxybuttersäure — Crotonsäure.

Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der NH_2-Gruppen) liefern keine Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt sofort Wasserabscheidung ein, und es resultirt eine Amidin-(Anhydro-)Base:

$$C_6H_4\langle{}^{NH.CHO}_{NH_2} = H_2O + C_6H_4\langle{}^{N}_{NH}\rangle CH$$
Formyl-o-Phenylendiamin — Methenylphenylenamidin.

Viele zwei- und mehrbasische Säuren verlieren in der Hitze Wasser und liefern Anhydride:

$C_4H_6O_4 = C_4H_4O_3 + H_2O$ (Bernsteinsäure, Succinanhydrid) $C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O$ (Aepfelsäure, Fumarsäure).

Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viele Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlung ein. Sind einem Körper die Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man fast immer zu chemischen Reagenzien zu greifen.

Die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ führt man in Carbüre C_nH_{2n} über durch Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink.

Vermittelst Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton C_3H_6O Mesitylen C_9H_{12}.

Weil Schwefelsäure und ebenso $ZnCl_2$ häufig Nebenreaktionen veranlassen, so verwendet man zweckmäfsiger Kaliumdisulfat $KHSO_4$ (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 149). So entsteht bei der Destillation von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit $KHSO_4$ Akroleïn C_3H_4O; aus Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ — Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$. Namentlich für die Darstellung von Aethern mehratomiger Phenole erscheint das Verfahren mit $KHSO_4$ geeignet. So erhält man aus Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und 1 Mol. Holzgeist $CH_3(OH)$, mit $KHSO_4$, leicht Resorcinmethyläther $OH.C_6H_4.OCH_3$.

Das eleganteste Entwässerungsmittel ist Phosphorsäureanhydrid. Es führt zweibasische Säuren in Anhydride über, bildet aus Amiden $R.CONH_2$ Nitrile $R.CN$ und kann auch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoholen benutzt werden.

$$2C_3H_7.OH + P_2O_5 = 2C_3H_6 + 2HPO_3.$$

Campher $C_{10}H_{16}O$ zerfällt mit P_2O_5 sehr glatt in Wasser und Cymol $C_{10}H_{14}$.

Dem Phosphorsäureanhydrid analog wirkt Schwefelphosphor P_2S_3 oder P_2S_5, nur entstehen daneben meist schwefelhaltige Körper (Alkohole und Säuren tauschen bei der Einwirkung von Schwefelphosphor Sauerstoff gegen Schwefel aus: Essigsäure geht in Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ über [vgl. H_2S]).

Um aus einer zweibasischen Säure das Anhydrid darzustellen, kann man auch (1 Mol.) PCl_5 auf die Säure (oder ein Salz derselben) einwirken lassen.

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + PCl_5 = \underset{\text{Succinanhydrid.}}{C_4H_4O_3} + POCl_3 + 2HCl$$

Ein anderes Verfahren der Anhydriddarstellung beruht auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf zweibasische Säuren (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 325):

$$C_4H_6O_4 + \underset{\text{Acetylchlorid}}{C_2H_3O.Cl} = C_4H_4O_3 + HCl + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Beim Erhitzen einbasischer Säuren mit Vitriolöl oder syrupdicker Phosphorsäure entweicht CO oder CO_2, aus zweibasischen Säuren entweicht ein Gemenge gleicher Volume CO und CO_2 $[\overset{''}{R}(CO_2H)_2 = \overset{''}{R} + CO + CO_2 + H_2O]$, und aus dreibasischen Säuren erhält man ein Gemisch, das auf ein Volum CO zwei Volume CO_2 enthält ($\overset{'''}{R}(CO_2H)_3 = CO + 2CO_2 + H_2O + \overset{''}{R}H$) (VANGEL, *B.* 13, 357).

Wasserentziehung kann, unter Umständen, auch bewirkt werden durch HCl, $NaOH$ (oder KHO), CaO, $CaCl_2$, $SnCl_4$, Zinkalkyle. (Man vergleiche die betreffenden Abschnitte; Wirkung von Zinkalkylen s. d. speciellen Theil).

Anlagern von Wasser. Eine glatte und rasche Anlagerung von Wasser (abgesehen von Krystallwasser oder Hydratbildung, wie bei Chloral) ist nur in wenigen Fällen ausführbar. Säureanhydride verbinden sich leicht und schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser zu Säurehydraten. Bei den Anhydriden zweibasischer Säuren erfolgt direkte Addition von Wasser. $C_2H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2$. Bei den Anhydriden einbasischer Säuren bewirkt die Anlagerung von Wasser zugleich eine Zersetzung. $(CH_3.CO)_2O + H_2O = 2CH_3.CO_2H$.

Die Alkylenoxyde nehmen leicht Wasser auf und bilden Glykole. $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}{>}O + H_2O = \begin{matrix}CH_2.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix}$. Säurenitrile, Säureamide, Säureimide und Aminsäuren gehen nur bei sehr langem Kochen mit Wasser in Ammoniaksalze über. Schneller erfolgt diese Anlagerung beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Für gewöhnlich ist es aber vorzuziehen, eine solche Umwandlung von Säurenitril oder -amid u. s. w. in Ammoniaksalz

durch Kochen jener Körper mit wässerigen Alkalien oder mit Salzsäure auszuführen. Hierbei ist aber zu bemerken, dass die Nitrile durch Wasseraufnahme zunächst in Amide übergehen und ebenso die Imide in Aminsäuren. $CN.CN + 2H_2O = NH_2.CO.CO.NH_2$. — $NH.C_4H_4O_2 + H_2O = NH_2.C_4H_4O_2.OH$.

An ungesättigte Kohlenwasserstoffe lässt sich Wasser in der Weise anlagern, dass man die Kohlenwasserstoffe in koncentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung dann mit Wasser kocht:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2.C(SO_4H).CH_3 \text{ und}$$
Isobutylen

$$(CH_3)_2.C(SO_4H).CH_3 + H_2O = (CH_3)_3.C(OH) + H_2SO_4.$$
Trimethylcarbinol.

Allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren: man vereinigt die ungesättigten Körper mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff (die Anlagerung von HJ gelingt am leichtesten) und behandelt dann die Haloïdverbindungen mit Alkalien oder Silberoxyd. Dadurch wird das Haloïd gegen Hydroxyl ausgetauscht:

$$C_4H_4O_4 + HBr = C_4H_5BrO_4 \text{ und } 2C_4H_5BrO_4 + Ag_2O + H_2O = 2C_4H_6O_5 + 2AgBr$$
Fumarsäure — Brombernsteinsäure — Aepfelsäure.

Oder man verbindet den ungesättigten Körper mit unterchloriger Säure und behandelt das Additionsprodukt mit Natriumamalgam:

$$C_9H_8O_2 + HClO = C_9H_9ClO_3 \qquad C_9H_9ClO_3 + 2H = C_9H_{10}O_3 + HCl$$
Zimmtsäure — Phenylchlormilchsäure — Phenylmilchsäure.

Ungesättigte Körper, welche Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten ($-C\vdots CH$), nehmen direkt Wasser auf, sobald man sie mit einer warmen Lösung von $HgCl_2$ ($HgSO_4$, Quecksilberacetat, $HgBr_2$, aber nicht HgJ_2) zusammenbringt. Es entstehen zunächst basische Additionsprodukte von $HgCl_2 + HgO$ an die Körper, welche dann beim Erwärmen mit HCl zerlegt werden. $2CH_3.C\vdots CH + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2CH_3.CO.CH_3 + 6HgCl_2 + H_2O$. Aus Acetylen $CH\vdots CH$ entsteht, auf diese Weise, Aldehyd $CH_3.CHO$, aus Allyllen $CH_3.C\vdots CH$ — Aceton $CO(CH_3)_2$.

Nachweis von Hydroxyl. Natrium entwickelt aus allen Hydroxylderivaten Wasserstoff.

PCl_5 ersetzt die Hydroxylgruppe durch Chlor. Es werden gleichzeitig Salzsäure und $POCl_3$ gebildet.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden (Benzoylchlorid $C_7H_5O.Cl$, Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$) wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradikale vertreten: es entstehen zusammengesetzte Aether:

$$C_6H_4(OH).CO_2H + C_2H_3O.Cl = C_6H_4(OC_2H_3O).CO_2H + HCl$$
Salicylsäure — Acetylsalicylsäure.

Bei mehratomigen Säuren kann das Säurechlorid sekundäre Reaktionen bewirken, namentlich wasserentziehend wirken. Auch wirken Säurechloride überhaupt nicht so leicht auf hydroxylhaltige Säuren ein, als auf Alkohole, Phenole etc. In diesem Falle ist es rathsamer, mit dem Säurechlorid auf den Ester einzuwirken. Man erhält dadurch ein Säurederivat des Esters, welches viel leichter destillirbar ist, als die freie Säure (WISLICENUS, *A.* 129, 175). Weder die Aepfelsäure $C_4H_6O_5$, noch ihr Aethylester $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ sind unzersetzt flüchtig. Aus Aepfelsäureester und Acetylchlorid entsteht aber leicht Acetyläpfelsäureester, der unzersetzt bei 266° siedet:

$$\begin{matrix} CH(OH).CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix} CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5 \\ CH_2.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + HCl$$
Aepfelsäureäthylester — Acetyläpfelsäureester.

Statt der lästigen Säurechloride ist es bequemer, um HO nachzuweisen, Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ anzuwenden (LIEBERMANN, *A.* 169, 237). Man erhitzt den Körper mit dem Anhydrid im offenen Kolben auf etwa 150°.

Sind in einem Körper mehrere Hydroxyle enthalten, so können natürlich mehrere Säureradikale eingeführt werden. Hat man Acetylderivate dargestellt, so ist es in den meisten Fällen schwer, durch die Elementaranalyse zu bestimmen, wieviel Hydroxyle durch Acetoxyl vertreten sind. Mono-, Di- und Triacetylpyrogallol haben die gleiche procentische Zusammensetzung, aber verschiedene Formeln (die Verbindungen sind polymer):

$C_6H_5O_3(C_2H_3O)$	$C_6H_4O_3(C_2H_3O)_2$	$C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$
Acetylpyrogallol	Diacetylpyrogallol	Triacetylpyrogallol.

Viel gröfser sind die Unterschiede in der Zusammensetzung, wenn der Wasserstoff im Hydroxyl durch Benzoyl (C_7H_5O) vertreten wird. Um zu bestimmen, wieviel Säureradikale sich an einen hydroxylhaltigen Körper angelagert haben, erhitzt man denselben mit Normalalkalilösung und ermittelt den Gehalt an nicht gebundenem Alkali durch Titriren (H. Schiff, *B.* 12, 1532).

Wenn ein Körper beim Eintragen in kaltes Zinkäthyl kein Gas entwickelt, so enthält er weder eine Hydroxyl- noch eine Amidgruppe (Japp, *Soc.* 37, 665). Imidkörper (R.NH) entwickeln mit Zinkäthyl bei 100° Wasserstoff (Japp, *Soc.* 39, 224).

Anlagern von Kohlenstoff. Kohlensäuregas CO_2 verbindet sich direkt: 1. mit Natriummethyl zu Natriumacetat:

$$Na.CH_3 + CO_2 = CH_3.CO_2.Na.$$

2. mit Phenolnatron zu Natriumsalicylat:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_7H_5O_3Na.$$

Diese beiden Reaktionen gelingen auch mit den Homologen der betreffenden Körper. Bei mehratomigen Phenolen gelingt auch eine Addition von CO_2 durch Erhitzen der Oxyphenole mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat (Senhofer, Brunner, *B.* 13, 930). So entstehen aus Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ die Säuren $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ und $C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$; aus Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ die Säuren $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ und $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$ und selbst die Gallussäure $C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ verbindet sich, unter diesen Umständen, mit CO_2 zu $C_6H(OH)_3(CO_2H)_2$. Statt Ammoniumcarbonat ist es in einigen Fällen zweckmäfsiger Kaliumdicarbonat anzuwenden (Senhofer, *M.* 2, 448).

In Gegenwart von Chloraluminium kann man, vermittelst $COCl_2$, an (aromatische) Kohlenwasserstoffe CO oder COCl anlagern, d. h. Ketone oder Säurechloride bilden (Friedel, Crafts, Ador, *B.* 10, 1854, 2174):

$$\underset{\text{Benzol}}{2C_6H_6} + COCl_2 = \underset{\text{Benzophenon}}{(C_6H_5)_2CO} + 2HCl; \qquad C_6H_6 + COCl_2 = \underset{\text{Benzoylchlorid.}}{C_6H_5.COCl} + HCl$$

Ueberhaupt können, bei Gegenwart von $AlCl_3$, Kohlenwasserstoffe an Chloride angelagert werden. Das Chlor entweicht hierbei als Chlorwasserstoff (Friedel):

$$C_6H_6 + 6CH_3Cl = C_6(CH_3)_6 + 6HCl$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + HCl.$$

Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan in das Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln eines Haloïdderivates mit Cyankalium:

$$C_2H_5J + KCN + C_2H_5.CN + KJ.$$

Ist einmal die Cyangruppe (vermittelst ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewöhnlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoffatom durch einfache Reaktionen loszulösen.

Aethylcyanid nimmt, beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, vier Atome Wasserstoff auf:

$$C_2H_5.CN + 4H = C_2H_5.CH_2.NH_2.$$

Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe zunächst in $CONH_2$ ($= CN + H_2O$) und dann in Carboxyl HCO_2 ($= CN + 2H_2O - NH_3$) über.

Der Austausch von Haloïd gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, bei indifferenten Körpern sowohl wie bei Säuren:

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{CH_2Cl.CO_2H} + KCN = \underset{\text{Cyanessigsäure}}{CH_2(CN).CO_2H} + KCl \text{ und}$$

$$CH_2(CN).CO_2H + 2H_2O = \underset{\text{Malonsäure.}}{CH_2(CO_2H)_2} + NH_3$$

$$C_2H_4.Br_2 + 2KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2BrK$$
$$C_3H_5Br_3 + 3KCN = C_3H_5(CN)_3 + 3KBr.$$

Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber meist Cyanat beigemengt enthält, welches sekundäre Reaktionen veranlasst, so verwendet man

am besten getrocknetes gelbes Blutlaugensalz (Löw, *Z.* 1868, 533; Witt, *B.* 6, 448; 7, 1530).

Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen mit Cyankalium (oder besser mit Blutlaugensalz):

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (Claus, *A.* 191, 34). Während Aethylenchlorid mit KCy sich leicht umsetzt in KCl und Aethylencyanid:

$$CH_2Cl.CH_2Cl + 2KCN = CH_2(CN).CH_2(CN) + 2KCl,$$

ist eine gleiche Umsetzung mit Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ nicht ausführbar.

Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu (Additionsprodukten oder) Säurenitrilen. $R.CHO + CNH = R.CH(OH).CN$. Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO} + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O$$
$$= \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_6H_5.CH(OH).CO_2H} + NH_4Cl$$

Eine analoge Bildung von Säuren ist auch mit einigen Ketonen ($CH_3.CO.CH_3$, $CH_3.CO.C_2H_5$) gelungen.

Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salzsäure, so resultirt eine Amidosäure:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{CH_3.CH(OH).NH_2} + HCN = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O \text{ und}$$

$$CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = \underset{\alpha\text{-Amidopropionsäure.}}{CH_3CH(NH_2).CO_2H} + NH_4Cl$$

Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. Meyer, *A.* 156, 273):

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (Würtz, *A. Spl.* 7, 124):

$$\underset{\text{Brombenzol}}{C_6H_5Br} + ClCO_2.C_2H_5 + 2Na = \underset{\text{Benzoësäureester,}}{C_6H_5.CO_2.C_2H_5} + NaCl + NaBr$$

oder man leitet CO_2 in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (Kekulé, *A.* 137, 180):

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natronlauge entstehen Oxysäuren (Tiemann, Reimer, *B.* 9, 2185):

$$C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6NaOH = C_6H_4(ONa)CO_2Na + 4NaCl + 4H_2O.$$

Anlagern von CO (Synthese von Aldehyden). Dies geschieht durch Behandeln von Phenolen mit einem Gemisch von Chloroform $CHCl_3$ und Natronlauge (Reimer, *B.* 9, 423):

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} + CHCl_3 + 3NaOH = \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_6H_4(OH).CHO} + 3NaCl + 2H_2O$$

Kohlenoxyd verbindet sich, bei höherer Temperatur, mit festem KOH oder NaOH zu ameisensaurem Salz. $CO + KOH = CHO_2.K$ (Berthelot). In gleicher Weise vereinigen sich Natriumalkoholate bei 160° mit CO, zu Homologen der Ameisensäure. $CH_3.ONa + CO = C_2H_3O_2.Na$ (Geuther, *A.* 202, 288). Lässt man CO bei 200° auf ein Natriumalkoholat einwirken, in Gegenwart von Natriumsalzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, so entstehen noch kohlenstoffreichere Verbindungen. Aus Natriumalkoholat, Natriumacetat und CO gehen die Säuren: $C_4H_8O_2$, $C_6H_{12}O_2$, Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$, eine Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und ferner die Ketone: $C_9H_{18}O$, $C_{15}H_{24}O$ hervor. — Das den Natriumalkoholaten sonst nicht unähnliche Phenolnatrium C_6H_5ONa verbindet sich aber nicht mit CO (Geuther), auch nicht in Gegenwart von Natriumacetat (M. Schröder, *A.* 221, 35). Auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumbenzoat wirkt CO bei 200° nicht ein, dagegen entstehen aus Natriumäthylat, α-toluylsaurem (oder zimmtsaurem) Natrium und CO kondensirte Säuren (Schröder).

Einführungen von Benzoyl $C_6H_5.CO$ in organische Verbindungen siehe Einleitung zu den aromatischen Verbindungen.

Der direkte Aufbau von höheren Homologen aus den Anfangsgliedern einer homologen Reihe ist bis jetzt bei Kohlenwasserstoffen und einigen Säuren ermöglicht worden. Aus Säuren, welche die Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — wie z. B. Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ oder Malonsäure $OH.CO.CH_2.CO.OH$ enthalten, können Homologe so dargestellt werden, dass man die Ester dieser Säuren erst mit Natrium und dann mit einem Alkyljodid behandelt. Es resultirt dann der Ester der alkylirten Säure.

$$\text{I. } CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + H$$
$$\text{II. } CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaJ.$$

In dem erhaltenen Ester kann das in der Gruppe — $CO.CH(C_2H_5).CO$ — befindliche Wasserstoffatom noch einmal durch ein Alkyl vertreten werden. Man verfährt genau in derselben Weise:

$$\text{I. } CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H$$
$$\text{II. } CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_3H_7.J = CH_3.CO.C(C_2H_5.C_3H_7).CO_2.C_2H_5 + NaJ.$$

Der Wasserstoff in der Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — kann durch gesättigte oder ungesättigte einwerthige Alkoholradikale, durch zweiwerthige Alkoholradikale und durch Säurereste — $CH_2.CO_2H$ vertreten werden.

$CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2H$	$CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2H$	$CH_3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$
Allylacetessigsäure	Aethylenacetessigsäure	Acetylbernsteinsäure.

Der Aufbau der homologen Kohlenwasserstoffe wird derart bewirkt, dass man das Haloïdderivat (am besten Jodid) mit einem Alkyljodid vermischt und das Gemenge mit Natrium erhitzt (WÜRTZ, *J.* 1855, 574).

$$C_4H_9.J + C_2H_5J + Na_2 = C_4H_9.C_2H_5 + 2NaJ.$$

Dieses Verfahren ist einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig; es gelingt nicht nur bei Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, sondern auch bei jenen der aromatischen Reihe (FITTIG). Erhitzt man die Alkyljodide für sich mit Natrium, so resultiren natürlich ebenfalls (homologe) Kohlenwasserstoffe.

$$2C_4H_9J + Na_2 = C_4H_9.C_4H_9 + 2NaJ.$$

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe können aber auch derart dargestellt werden, dass man ein niederes Glied einer Reihe, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, mit einem Alkylchlorid zusammenbringt. So lässt sich aus Benzol C_6H_6 Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ bereiten (s. S. 86). Oder man versetzt ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff und einem aromatischen Alkylchlorid mit Zinkstaub:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2.Cl} = \underset{\text{Benzylbenzol.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_5} + HCl$$

In dieser Weise lässt sich Benzyl $C_6H_5.CH_2$ — in fast alle aromatische Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n-6}, $C_{10}H_8$, $C_{12}H_{10}$, $C_{13}H_{10}$, $C_{14}H_{10}$ . . .) einführen.

Die Homologen des Anilins lassen sich dadurch darstellen, dass man aus Anilin und Methyljodid zunächst methylirte Aniline darstellt und die Hydrochloride derselben stark erhitzt.

$$\underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + 3CH_3J + 2KHO = \underset{\text{Trimethylphenyliumjodid.}}{C_6H_5.N(CH_3)_3J} + 2KJ + 2H_2O$$

$$C_6H_5.N(CH_3)_3J = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2.HJ = (CH_3)_2.C_6H_3.NH(CH_3).HJ$$
$$= (CH_3)_3.C_6H_2.NH_2.HJ.$$

Je höher man erhitzt, um so mehr Methylgruppen lösen sich vom Stickstoff los und wandern zum Kohlenstoff im Radikale Phenyl C_6H_5 (s. S. 95).

Die Darstellung von kohlenstoffreicheren (und haloïdhaltigen) organischen Verbindungen aus kohlenstoffärmeren, durch Entziehung des Haloïds, gelingt auch bei anderen Körpern als Alkyljodiden. So erhält man beim Erhitzen von Jodpropionsäure $C_3H_5JO_2$ mit Silberpulver Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$:

$$2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ.$$

Zur Entziehung des Haloïds sind bisher in Verwendung gekommen: Natrium, Zink und Silber.

Eine andere sehr allgemein anwendbare Methode der Darstellung von kohlenstoffreicheren Verbindungen aus kohlenstoffärmeren beruht auf der Vertretung negativer

Elemente (Sauerstoff, Haloïde) durch Alkoholradikale. Man verwendet dazu am besten Zinkalkyle oder Quecksilberalkyle. Der direkte Austausch von Haloïd gegen Alkyl gelingt am glattesten bei Alkylhaloïden:

$$(CH_3)_2.CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3)_2.C(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Zwar kann man auch in Säurechloriden das Haloïd gegen ein Alkyl austauschen, das Reaktionsprodukt muss aber sofort aufgearbeitet werden, sonst wird auch der Sauerstoff des Säurechlorids in Mitleidenschaft gezogen. Aus dem Säurechlorid und dem Zinkalkyl entsteht zunächst ein Keton:

$$2CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = 2CH_3.CO.CH_3 + ZnCl_2.$$

Bleibt aber das Zinkalkyl längere Zeit mit dem Säurechlorid in Berührung, so resultirt eine Verbindung, aus welcher Wasser einen tertiären Alkohol abscheidet (genaueres hierüber siehe Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und Ketone $C_nH_{2n}O$).

$$CH_3.CO.Cl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2.O.ZnCl \quad \text{und}$$
$$CH_3.C(CH_3)_2.OZnCl + H_2O = (CH_3)_3.C.OH + ZnO + HCl.$$

Nach diesem Schema ist es sogar gelungen höhere Homologe aus niederen Gliedern darzustellen. So erhält man bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthyläther Aethylhexyläther:

$$C_2H_3Cl_2.OC_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_{13}.OC_2H_5 + ZnCl_2.$$

Ferner lassen sich Verbindungen von Metalloïden mit Alkylen darstellen:

$$2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$$
$$SiCl_4 + 2Zn(C_2H_5)_2 = Si(C_2H_5)_4 + 2ZnCl_2.$$

Mittelst Zinkalkyle kann der Sauerstoff in Aldehyden und in einigen Säuren gegen Alkyle ausgewechselt werden:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + \underset{\text{Zinkäthyl.}}{Zn(C_2H_5)_2} = CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 \quad \text{und}$$

$$CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Methyläthylcarbinol.}}{CH_3.CH(C_2H_5).OH} + ZnO + C_2H_6$$

$$\underset{\text{Ameisensäureäthylester.}}{H.CO.OC_2H_5} + Zn(C_2H_5)_2 = HC(C_2H_5)_2O.ZnOC_2H_5 \quad \text{und}$$

$$HC(C_2H_5)_2O.ZnO.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Diäthylcarbinol.}}{HC(C_2H_5)_2.OH} + ZnO + C_2H_5.OH$$

Durch diese Reaktion kann in Ameisensäure — und Essigsäureestern — der Sauerstoff sogar durch ungesättigte Alkoholradikale vertreten werden, obgleich es keine Zinkververbindungen dieser Radikale giebt. Es genügt in diesem Falle, den Säureester mit einem Gemisch von Zink und dem Alkyljodid zu behandeln. Das Gemenge der beiden letzteren Substanzen verhält sich, als bilde es ein Zinkradikal:

$$\underset{\text{Essigsäureäthylester}}{CH_3.CO.OC_2H_5} + \underset{\text{Allyljodid}}{2C_3H_5J} + 2Zn = CH_3.CO.OC_2H_5 + Zn(C_3H_5)_2 + ZnJ_2$$
$$= CH_3.C(C_3H_5)_2OZn.C_2H_5 + ZnJ_2 \quad \text{und}$$
$$CH_3.C(C_3H_5)_2.OZnOC_2H_5 + H_2O = CH_3.C(C_3H_5)_2.OH + ZnO + C_2H_5.OH.$$

Genau in der gleichen Weise verläuft die Einwirkung von Zinkalkylen auf Oxalsäureester, und zwar können — je nach der Menge des angewandten Zinkalkyls — ein oder zwei Alkyle an die Stelle von Sauerstoff eingeführt werden. So entsteht aus Oxalsäureäthylester und 1 Mol. Zinkmethyl:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} CH_3.C(OC_2H_5).ZnOCH_3 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix}.$$

Behandelt man das Einwirkungsprodukt mit Wasser, so resultirt eine Säure $C_nH_{2n}O_3$ mit drei Atomen Kohlenstoff:

$$\begin{matrix} CH_3.C(OC_2H_5).ZnOCH_3 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3H_2O = \begin{matrix} CH_3.CH.OH \\ \dot{C}O_2H \end{matrix} + ZnO + 2C_2H_5.OH + CH_3.OH.$$

Aus 1 Mol. Oxalsäureäthylester und 2 Mol. Zinkmethyl entsteht:

$$\begin{matrix} CO.OC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C.OC_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + O(ZnCH_3)_2.$$

Durch Behandeln des gebildeten Produktes mit Wasser erhält man eine Säure mit vier Atomen Kohlenstoff:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CO.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C.OH \\ CO_2H\end{matrix} + 2C_2H_5.OH.$$

Die Reaktion ist zunächst auf die Oxalsäure beschränkt; sie gelingt nicht mit den Estern der homologen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

In gleicher Weise gelingt die Ersetzung des Sauerstoffes in Ketonen durch Alkoholradikale:

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2.CO} + C_3H_5J + Zn = (CH_3)_2.CO + C_3H_5.ZnJ = (CH_3)_2.C(C_3H_5)O.ZnJ \quad \text{und}$$

$$(CH_3)_2.C(C_3H_5)OZnJ + H_2O = (CH_3)_2.C(C_3H_5)OH + ZnO + HJ.$$

Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Ketone können durch Natrium in kohlenstoffreiche Substanzen umgewandelt werden. Trägt man in den Ester eines Alkohols der Fettreihe Natrium ein, so wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal aus einem Moleküle des Esters tritt in das zweite Molekül des Esters ein:

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OC_2H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH,$$

wobei das Natrium mit dem ausgeschiedenen Alkohol sofort das Salz $C_2H_5.ONa$ bildet.

Verwendet man einen Ester, der ein Alkoholradikal der aromatischen Reihe enthält, so wird durch das Natrium Säure abgeschieden, und es tritt das Alkoholradikal aus einem Moleküle des Esters in das zweite Molekül des Esters ein.

$$CH_3.CO.OCH_2.C_6H_5 + CH_3.CO.OCH_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OH.$$

Behandelt man Ketone, in Gegenwart von Wasser, mit Natrium, so resultiren tertiäre Glykole, welche doppelt soviel Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie das angewandte Keton:

$$2CH_3.CO.CH_3 + 2H_2O + Na_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2.C.OH \\ (CH_3)_2.C.OH\end{matrix} + 2NaOH.$$

Kondensationen. Es ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass zwei organische Verbindungen sich mit einander zu einem komplicirten zusammengesesetzten, kohlenstoffreicheren Körper vereinigen. Geschieht dabei die Vereinigung durch ein mehrwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) und nicht durch Kohlenstoff, so kann die gebildete Verbindung mehr oder weniger leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt werden. Aus Weingeist C_2H_6O und Essigsäure $C_2H_4O_2$ entsteht Essigäther $C_4H_8O_2$, der aber durch Kalilauge leicht wieder in Alkohol und Essigsäure zerlegt werden kann. Vereinigen sich aber zwei Körper durch Verknüpfung von Kohlenstoffatomen in jedem Körper, so resultirt ein beständiger, kohlenstoffreicherer Körper, der für gewöhnlich sich nicht wieder in seine Komponenten spalten lässt. Verbindet sich hierbei der Körper blofs mit sich selbst, so erfolgt Polymerisation, d. h. der Körper wandelt sich in eine isomere Verbindung von höherem Molekulargewicht um. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Aldehyde sind besonders einer solchen Polymerisation fähig. Bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} geschieht dies schon beim Schütteln mit Vitriolöl oder beim Stehen mit Chlorzink. Lässt man z. B. Isobutylen C_4H_8 mit Schwefelsäure einige Tage stehen, so ist es in Diisobutylen C_8H_{16} und Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ übergegangen:

$$\underset{\text{Isobutylen}}{(CH_3)_2.C:CH_2} \qquad \underset{\text{Diisobutylen}}{(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3} \qquad \underset{\text{Triisobutylen.}}{(CH_3)_2.C:C[C(CH_3)_3]_2}$$

Ebenso leicht wandeln sich die Terpene $C_{10}H_{16}$ (z. B. Terpentinöl), durch Schütteln mit wenig H_2SO_4, in Polyterpene $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ . . . um.

Acetaldehyd C_2H_4O, mit wenig Salzsäure in Berührung, polymerisirt sich zu β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8O_2$ und Benzaldehyd C_7H_6O, mit KCy in Berührung, erzeugt bald Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2$:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO + CH_3.CHO} = \underset{\beta\text{-Oxybutyraldehyd.}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO}$$

$$\underset{\text{Benzaldehyd}}{C_6H_5.CHO + C_6H_5.CHO} = \underset{\text{Benzoïn.}}{C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5}$$

Nitrile $C_nH_{2n-1}N$ und $C_nH_{2n-9}N$ verdreifachen ihr Molekül, wenn sie mit Natrium erhitzt werden. Aus Acetonitril $CH_3.CN$ entsteht Kyanmethin $C_6H_9N_3$, aus Benzonitril C_7H_5N — Kyaphenin $C_{21}H_{15}N_3$.

Geschieht das Aneinanderlagern von zwei organischen Verbindungen und die Verknüpfung der Kohlenstoffatome unter Austritt von Wasserstoff (meist in der Form von

H_2O oder auch von HCl), so wird der Vorgang als Kondensation bezeichnet. Hierher gehört die Synthese von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. die von Benzylbenzol $C_{13}H_{12}$ aus Benzol C_6H_6 und Benzylchlorid C_7H_7Cl, in Gegenwart von Zinkstaub (s. S. 88). Aehnlich ist die Bildung von Kondensationsprodukten aus Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und Phenolen oder Basen. Es treten hierbei stets zwei Moleküle des Phenols oder der Base in Wechselwirkung mit dem Benzotrichlorid:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.OH = C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 2HCl.$$

Am häufigsten geschieht die Kondensation durch Ausscheidung von Wasser, wobei der eine von den reagirenden Körpern Sauerstoff, der andere Wasserstoff verliert. Als wasserentziehendes Mittel verwendet man Vitriolöl oder Chlorzink. Auch hier sind es vorzugsweise Aldehyde, welche sich zur Ausführung von Kondensationen eignen. Erhitzt man z. B. Acetaldehyd (oder β-Oxybutyraldehyd) mit der wässrigen Lösung einiger Salze, so resultirt Crotonaldehyd:

$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO + CH_3.CHO} = \underset{\beta\text{-Oxybutyraldehyd}}{CH_3.CH(OH).CH_2.CHO} = \underset{\text{Crotonaldehyd.}}{CH_3.CH:CH.CHO} + H_2O$$

In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4) verbinden sich die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} (BAEYER, *B.* 5, 1097; 6, 220; 7, 1190).

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.CH_3 = CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2 + H_2O.$$

Dieselben Aldehyde verbinden sich auch mit Phenolen (namentlich in Gegenwart von $SnCl_4$).

$$CH_3.CHO + 2C_6H_5.OH = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O.$$

Die aromatischen Aldehyde gehen besonders leicht Kondensationen ein. So lassen sich Säuren darstellen durch Behandeln der Aldehyde mit Natriumsalzen und Säureanhydriden (als wasserentziehende Mittel) [Perkin]. Die Reaktion ist allgemein und erfolgt mit gesättigten oder ungesättigten Aldehyden der aromatischen Reihe, mit Salzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ oder $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH:CH.CO_2Na + H_2O$$
$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CH_3.CO_2.Na = C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2Na + H_2O$$
$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2Na = C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2Na + H_2O.$$

Die Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ verbinden sich, unter Wasseraustritt,

1. mit Ketonen, in Gegenwart von Natronlauge:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3 + H_2O$$
$$2C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5 + CO.2H_2O,$$

2. mit Nitrocarbüren der Fettreihe, in Gegenwart von $ZnCl_2$:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.NO_2 = C_6H_5.CH:CH.NO_2 + H_2O,$$

3. mit Basen (der aromatischen Reihe), in Gegenwart von $ZnCl_2$:

$$C_6H_5.CHO + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O.$$

Die primären Alkohole $C_nH_{2n-6}O$ verbinden sich mit den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, in Gegenwart von Schwefelsäure.

$$\underset{\text{Benzylalkohol}}{C_6H_5.CH_2.OH} + \underset{\text{Phenol}}{C_6H_5.OH} = \underset{\text{Benzylphenol.}}{C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH} + H_2O.$$

Die sekundären Alkohole $C_nH_{2n-14}O$ verbinden sich mit den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, in Gegenwart von P_2O_5.

$$\underset{\text{Diphenylcarbinol}}{(C_6H_5)_2.CH.OH} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Triphenylmethan.}}{CH(C_6H_5)_3} + H_2O.$$

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gehen ferner Kondensationen ein:

1. mit Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$, in Gegenwart von H_2SO_4:

$$CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H + H_2O,$$

2. mit den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, in Gegenwart von P_2O_5.

$$C_6H_6 + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5.CO.OH} = \underset{\text{Benzophenon}}{C_6H_5.CO.C_6H_5} + H_2O,$$

3. mit Phtalsäureanhydrid, in Gegenwart von $AlCl_3$.

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle O + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Das Phtalsäureanhydrid ist überhaupt ein sehr zu Kondensationen geeigneter Körper. So verbindet es sich sehr leicht mit Phenolen zu Säureanhydriden, welche als Phtaleïne bezeichnet werden.

$$C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5.OH = (OH.C_6H_4)_2.C\left\langle{C_6H_4.CO \atop O}\right.$$

Mit den verschiedenartigsten Säuren vereinigt sich Phtalsäureanhydrid, wobei Natriumacetat als wasserentziehendes Mittel verwendet wird.

$$\underset{\text{}}{C_8H_4O_3} + \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{(C_2H_3O)_2O} = \underset{\text{Phtalylessigsäure}}{C_{10}H_6O_4} + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2}$$

$$C_6H_4(CO)_2O + \underset{\alpha\text{-Toluylsäure}}{C_6H_5.CH_2.CO_2H} = \underset{\text{Benzylidenphtalyl}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH.C_6H_5} + H_2O + CO_2$$

$$C_6H_4(CO)_2O + \underset{\text{Malonsäureäthylester}}{CH_2(CO_2.C_2H_5)_2} = \underset{\text{Methylenphtalyl.}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH_2} + 2CO_2 + (C_2H_5)_2O$$

Mit Pikolin und Methylchinaldin, d. h. Basen, welche Methyl in der Seitenkette enthalten, vereinigt sich Phtalsäureanhydrid, in Gegenwart von $ZnCl_2$.

$$C_6H_4(CO)_2O + \underset{\text{Pikolin}}{CH_3.C_5H_4.N} = \underset{\text{Pyrophtalon.}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH.C_5H_4N} + H_2O$$

$$C_6H_4(CO)_2O + \underset{\text{Methylchinaldin}}{CH_3.C_{10}H_8N} = \underset{\text{Methylchinophtalon.}}{C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle CH.C_{10}H_8N} + H_2O$$

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ verbinden sich mit Essigsäure, in Gegenwart von $ZnCl_2$.

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$$
$$C_6H_3(OH)_3 + CH_3.CO.OH = CH_3.CO.C_6H_2(OH)_3 + H_2O.$$

Bemerkenswerth sind noch die Kondensationen der Ketone $C_nH_{2n}O$ durch Zinkäthyl. Die Ketone $C_nH_{2n}O$ gehen dabei in Ketone $C_nH_{2n-2}O$ über.

$$2CH_3.CO.C_2H_5 = C_8H_{14}O + H_2O.$$

Hierher gehört auch die Bildung von Basen bei der Destillation der Ammoniakverbindungen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und $C_nH_{2n-2}O$:

$$\underset{\text{Aldehydammoniak}}{4C_2H_4O.NH_3} = \underset{\text{Kollidin}}{C_8H_{11}N} + 4H_2O + 3NH_3$$

$$\underset{\text{Akroleïnammoniak}}{C_6H_9ON} = \underset{\text{Pikolin.}}{C_6H_7N} + H_2O$$

Kondensation durch Oxydation. Einatomige Phenole verlieren, beim Behandeln mit Eisenchlorid, ein Atom Wasserstoff und gehen in zweiatomige Phenole mit doppelt so grofser Anzahl von Kohlenstoffatomen über:

$$\underset{\text{Thymol}}{2C_{10}H_{13}.OH} + 2FeCl_3 = \underset{\text{Dithymol}}{C_{20}H_{24}(OH)_2} + 2HCl + 2FeCl_2$$

$$\underset{\text{Naphtol}}{2C_{10}H_7.OH} + 2FeCl_3 = \underset{\text{Dinaphtol.}}{C_{20}H_{12}(OH)_2} + 2HCl + 2FeCl_2$$

Bei den Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ und $C_nH_{2n-6}O_2$ gelingt diese Reaktion auch durch Schmelzen mit Kali:

$$\underset{\text{Resorcin}}{2C_6H_4(OH)_2} + 4KHO = \underset{\text{Diresorcin.}}{C_{12}H_6(OK)_4} + 4H_2O + H_2.$$

Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Basen (Chinolin und chinolinartige Körper) besteht darin, dass man einfacher zusammengesetzte Basen mit Glycerin, Vitriolöl und Nitrobenzol erhitzt. Das Nitrobenzol liefert hierbei den erforderlichen Sauerstoff.

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_5.NH_2} + O = \underset{\text{Chinolin.}}{C_9H_7N} + 4H_2O$$

Die Reaktion beruht offenbar darauf, dass aus dem Glycerin zunächst ein Aldehyd (Akroleïn) entsteht, der dann mit dem Anilin in Verbindung tritt:

$$C_3H_4O + C_6H_5.NH_2 + O = C_9H_7N + 2H_2O.$$

In der That erhält man homologe Basen, wenn man ein Gemenge von Aldehyd, Anilin, Nitrobenzol und H_2SO_4 erhitzt:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{2C_2H_4O} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} + O = \underset{\text{Chinaldin}}{C_{10}H_9N} + 3H_2O$$

Wendet man, statt Anilin, Homologe des Anilins an, so resultiren natürlich Homologe des Cinolins; verwendet man Substitutionsprodukte des Anilins, so erhält man Substitutionsprodukte des Chinolins:

$$C_3H_8O_3 + \underset{\text{Dichloranilin}}{C_6H_3Cl_2.NH_2} + O = \underset{\text{Dichlorchinolin.}}{C_9H_5Cl_2N} + 4H_2O$$

Die Reaktion gelingt ebenfalls bei Anwendung von dem Anilin analogen Basen (ein- und zweiatomigen) der aromatischen Reihe und bei Amidophenolen. So entsteht aus Naphtylamin $C_{10}H_7.NH_2$, Glycerin, H_2SO_4 (und Nitrobenzol) Naphtochinolin $C_{13}H_9N$; aus Amidophenol $NH_2.C_6H_4.OH$, Glycerin, H_2SO_4 (und Nitrophenol) geht Oxychinolin $OH.C_9H_6N$ hervor.

Sehr komplicirte Kondensationsprodukte entstehen bei der Oxydation von aromatischen Basen. Aus Anilin entstehen Anilinschwarz und Mauveïn. Merkwürdigerweise verläuft die Reaktion aber sehr viel einfacher, wenn man ein Gemenge von Anilin und dem homologen Toluidin oxydirt. Man erhält dann Rosanilin, die Basis der Anilinfarbstoffe:

$$\underset{\text{Anilin}}{2C_6H_5.NH_2} + \underset{\text{Toluidin}}{CH_3.C_6H_4.NH_2} + O_3 = \underset{\text{Rosanilin.}}{(NH_2.C_6H_4)_3.C.OH} + 2H_2O$$

Es verliert also jedes Molekül Anilin je ein Atom Wasserstoff an dem Phenyl C_6H_5, während im Toluidin das Methyl CH_3 zu $-C.OH$ oxydirt wird. Ebenso verhält sich Dimethylanilin $C_6H_5.N(CH_3)_2$, welches bei der Oxydation ebenfalls Farbstoffe liefert, da auch hier Methyl zu $-C.OH$ oxydirt wird.

Das Dimethylanilin (Typus einer tertiären aromatischen Base) verhält sich vielfach wie ein Kohlenwasserstoff. So liefert es mit Benzotrichlorid und $ZnCl_2$ das Chlorid $C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (S. 91). Mit Chloral reagirt es nach der Gleichung: $CCl_3.CHO + 5C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3C.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 3HCl + H_2O$. Mit Chlorkohlenoxyd erhält man das Keton $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Mit Benzylalkohol (und $ZnCl_2$) entsteht Dimethylamidodiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Mit Aethylenbromid entsteht Tetramethyldiamidodiphenyläthan $C_2H_4[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, mit Benzoësäure (und P_2O_5) Benzoyldimethylanilin $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, während mit Benzoësäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) und $ZnCl_2$ Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ gebildet wird. Das Chlorid des Letzteren entsteht auch aus Dimethylanilin, Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und Chlorzink. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$.

Kondensation unter Austritt von CO_2. Hierher ist die Bildung von Ketonen zu rechnen durch Glühen der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$. Aus Essigsäure entsteht, durch Glühen mit Kalk, Dimethylketon $(CH_3)_2.CO$:

$$(CH_3.CO.O)_2Ca = CH_3.CO.CH_3 + CaCO_3$$

$$\underset{\text{Essigsaurer Kalk}}{(CH_3.CO_2)_2Ca} + \underset{\text{Zimmtsaurer Kalk}}{(C_6H_5.C_2H_2.CO_2)_2.Ca} = \underset{\text{Methylcinnamylketon.}}{2CH_3.CO.C_2H_2.C_6H_5} + 2CaCO_3.$$

Kondensation unter Austritt von NH_3. Aus salzsaurem Anilin und Benzonitril entsteht bei 240° Phenylakridin:

$$2C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.CN = C_{19}H_{13}N.HCl + NH_4Cl + NH_3.$$

Kondensationen unter Austritt von Haloïdwasserstoff. Bildung von Benzylbenzol aus Benzol und Benzylchlorid (S. 88); Bildung von Malachitgrün aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin (s. oben) u. s. w.

Synthese der einfachsten Kohlenstoffverbindungen aus den Elementen. Beim Glühen von Kohlenstoff (Kohle, Diamant) in Sauerstoff entsteht Kohlensäureanhydrid CO_2. Dieses wird, in hoher Temperatur, von Kohle oder Metallen (Eisen, Zink) zu Kohlenoxyd CO reducirt. Kohle verbindet sich in hoher Temperatur mit

Schwefel zu Schwefelkohlenstoff CS_2. Kohlensäureanhydrid verbindet sich bei 360° mit Kalium zu Kaliumoxalat $K_2C_2O_4$:

$$2CO_2 + K_2 = C_2O_4.K_2.$$

Lässt man Kalium auf Kohlensäureanhydrid, in Gegenwart von Wasserdämpfen, einwirken, so resultirt Ameisensäure CH_2O_2:

$$2CO_2 + K_2 + H_2O = CHO_2.K + KHCO_3.$$

Ameisensäure wird auch gebildet durch Erhitzen von Kohlenoxyd mit Kalihydrat:

$$CO + KOH = CHO_2.K.$$

Durch starkes Glühen von ameisensaurem Kalium entstehen Holzgeist CH_4O und Formaldehyd CH_2O:

$$\text{I. } 4CHO_2.K = CH_3.OH + 2K_2CO_3 + CO. \quad \text{— II. } 2CHO_2.K = CH_2O + K_2CO_3.$$

Beim Ueberleiten eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über erhitztes Kupfer entsteht Methan CH_4. Unter dem Einflusse des galvanischen Flammenbogens verbindet sich Kohlenstoff mit Wasserstoff zu Acetylen C_2H_2. Aus diesem entstehen durch Vereinigung mit Wasserstoff, bei hoher Temperatur, Aethylen C_2H_4 und Aethan. Aus Aethylen lässt sich, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Vitriolöl und Wasser, Alkohol C_2H_6O bereiten, und dieser kann durch Gährung an der Luft in Essigsäure $C_2H_4O_2$ umgewandelt werden. Durch starkes Erhitzen für sich kondensirt sich das Aethylen zu Benzol $C_6H_6 = 3C_2H_2$.

Glüht man Kohle mit Potasche im Stickstoffstrome, so resultirt Cyankalium KCN und aus diesem durch Schmelzen mit Bleiglätte Kaliumcyanat KCNO. Aus dem Cyankalium wird durch Salzsäure Blausäure HCN in Freiheit gesetzt, die aber durch überschüssige, starke Salzsäure in Ammoniak und Ameisensäure zerfällt.

$$HCN + 2H_2O + HCl = CH_2O_2 + NH_3.HCl.$$

Die Blausäure, welche auch aus Acetylen und Stickstoff, unter dem Einflusse des Induktionsfunkens entsteht:

$$C_2H_2 + N_2 = 2HCN,$$

wird durch ein Gemenge von Zink und Salzsäure in Methylamin verwandelt:

$$HCN + H_4 = CH_3.NH_2.$$

Aus dem Kaliumcyanat erhält man, durch doppelte Umsetzung mit Ammoniaksalzen, cyansaures Ammoniak, welches beim Abdampfen der wässrigen Lösung sich in den isomeren Harnstoff umsetzt.

$$KCNO + NH_4Cl = KCl + CNO.NH_4 = KCl + CO(NH_2)_2.$$

Harnstoff kann auch gebildet werden durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak, einem Salze, das durch direktes Zusammenbringen von CO_2 und NH_3 ensteht:

$$CO_2 + 2NH_3 = NH_2.CO_2.NH_4 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

Aus dem Harnstoff entsteht beim Schmelzen Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$ u. s. w.

Abtrennen von CO_2. Um einer Säure CO_2 zu entziehen, glüht man ihr Kalksalz mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd (BaO) (Wurster, Ambühl, *B.* 7, 213):

$$\underset{\text{Diamidobenzoësäure}}{C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H} + BaO = \underset{\text{Diamidobenzol.}}{C_6H_4(NH_2)_2} + BaCO_3$$

Eine ziemlich glatte Loslösung von CO_2 aus aromatischen Säuren erfolgt auch beim Schmelzen mit Aetznatron.

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon ein mäfsiges Erhitzen, um 1 Mol. CO_2 abzulösen:

$$\underset{\text{Isobernsteinsäure}}{CH_3.CH(CO_2H)_2} = \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H} + CO_2$$

Befinden sich Haloïd und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon durch kalte Sodalösung CO_2 abgespalten (Fittig, *A.* 195, 170):

$$C_6H_5.CH_2.CHJ.CO_2H = CO_2 + HJ + C_6H_5.CH:CH_2.$$

Verhalten der organischen Körper gegen Reagenzien.

I. Wirkung der Wärme.

Während Kohlenwasserstoffe meist eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen, werden sauerstoffhaltige Körper mehr oder weniger leicht zerlegt, und zwar um so leichter, je mehr sie Sauerstoff enthalten. Gewöhnlich tritt hierbei ein Theil des Sauerstoffes als Wasser aus, namentlich dann sehr leicht, wenn der erhitzte Körper zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält:

$$C_6H_4(CO.OH)_2 = C_6H_4(CO)O + H_2O.$$

In gleicher Weise gehen Ammoniaksalze zunächst in Säureamide und dann in Nitrile über:

$$CH_3.COO.NH_4 = CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CN + 2H_2O.$$

Ein anderer Theil des Sauerstoffes tritt oft als Kohlensäure aus. Besonders leicht erfolgt dies bei denjenigen mehrbasischen Säuren (Polycarbonsäuren), welche zwei (oder mehr) Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten:

$$CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CO_2H + CO_2.$$

Unterwirft man Kohlenwasserstoffe einer hohen Temperatur, indem man sie z. B. durch ein rothglühendes Rohr leitet, so verlieren sie gewöhnlich Wasserstoff:

$$2C_6H_6 = C_{12}H_{10} + H_2.$$

Auf diesem Verhalten beruht die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus (kaukasischem) Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w.

In hoher Temperatur erfolgen zuweilen Umlagerungen innerhalb des Moleküls von organischen Verbindungen. So geht das Isobenzonitril $C_6H_5.NC$ oberhalb 200^0 in Benzonitril $C_6H_5.CN$ über. Bei dem Jodür $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ erfolgt, in der Hitze, eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern, und zwar setzen sich um so mehr Methylpruppen um, je höher die Temperatur ist. Es entsteht also zunächst (bei $220-230^0$) $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2.HJ$, dann $(CH_3)_2.C_6H_3NH(CH_3).HJ$ und zuletzt (bei 335^0) das Jodür $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2.HJ$.

II. Wirkung der Metalloïde.

1. Sauerstoff. Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen zur Oxydation benutzt: bei niederer Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher veranlasst er totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direkt Sauerstoff an. Die Phenole, besonders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sauerstoff (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse).

In einer wirksamen Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung von Platinmohr. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (Luft). Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von primären Alkoholen, welche dabei zu Säuren oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäſsigen, werden die zu oxydirenden Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt man Alkohol und Platinrohr in zwei getrennte Gefäſse unter eine Glasglocke.

2. Ozon wirkt auf die wässrige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen der Fettreihe sehr langsam ein. — Verhalten den Ozons gegen Säuren u. s. w.: GORUP, *A.* 125, 207.

3. Schwefel. Wirkt bei hoher Temperatur zuweilen wasserstoffentziehend. So entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel Diamidophenylsulfid:

$$2C_6H_5.NH_2 + S_2 = S(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2S.$$

4. Chlor. Chlor wirkt auf die meisten organischen Verbindungen ein, und zwar verläuft die Einwirkung in dreierlei Weise.

a) Das Chlor verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4.Cl_2.$$

b) Am häufigsten wirkt das Chlor substituirend, und zwar ganz allgemein bei gesättigten Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe. Es ersetzt hierbei den Wasserstoff, jedoch hauptsächlich nur den an Kohlenstoff gebundenen: eine Substitution des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe CO_2H erfolgt niemals. In einigen wenigen Fällen (beim Phenol $C_6H_5.OH$) ist es gelungen, den Wasserstoff des Hydroxyls durch Chlor zu ersetzen und auch den Wasserstoff in der Amidgruppe (bei Aethylamin $C_2H_5.NH_2$ und einigen Chinonderivaten):

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl, \quad CH_3.CO_2H + 6Cl = CCl_3.CO_2H + 3HCl.$$

c) Das Chlor wirkt, in Gegenwart von Wasser, oxydirend:

$$C_6H_{12}O_6 \text{ (Glukose)} + H_2O + Cl_2 = C_6H_{12}O_7 \text{ (Glukonsäure)} + 2HCl$$
$$C_2Cl_4 + 2H_2O + Cl_2 = C_2HCl_3O_2 + 3HCl$$
$$CS_2 + 2H_2O + 5Cl = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + ClS.$$

Aber auch bei Abwesenheit von Wasser kann das Chlor oxydirend einwirken, sobald nämlich zuerst gebildete Substitutionsprodukte unbeständig sind. Leitet man z. B. Chlor in absoluten Alkohol, so erfolgt zunächst Substitution:

$$CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHCl.OH + HCl.$$

Das hierbei gebildete Produkt ist äußerst unbeständig (wie überhaupt alle Verbindungen, welche ein Hydroxyl und ein Haloïd am selben Kohlenstoffatom enthalten), und es tritt daher Zerfall und Bildung von Aldehyd C_2H_4O ein:

$$CH_3.CHCl.OH = CH_3.CHO + HCl.$$

Der Aldehyd geht durch weitere Chlorirung in Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$ und zuletzt in Chloral $CCl_3.CHO$ über. Der gleichzeitig entstehende Chlorwasserstoff bewirkt, dass ein Theil des Chloraldehydes mit einem Molekül noch nicht gechlortem Aldehyd in Verbindung tritt. Es erfolgt Bildung von Chlorcrotonaldehyd, unter Austritt von Wasser:

$$CH_3.CHO + CH_2Cl.CHO = CH_3.CH:CCl.CHO + H_2O.$$

Der Chlorcrotonaldehyd, als ungesättigter Körper, nimmt direkt Chlor auf und liefert Butyrchloral $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$. Vom Alkohol C_2H_6O ausgehend, gelangt man also schliefslich zu einem komplicirten, kohlenstoffreichen Körper, ohne dass hierbei das Chlor anders eingewirkt hätte als unter a) und b) angeführt ist.

Das freie Chlor wirkt träge auf gesättigte organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird sehr erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine Erwärmung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. GRIMAUX (*B.* 5, 222) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol C_6H_6 in Hexachlorid $C_6H_6Cl_6$ und Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$ umwandelt (100 g Chloroform lösen bei 0° 28 g und bei 10° 25 g Chlor).

DAMOISEAU (*Bl.* 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlorirende Substanz mit Chlor über, auf 250—400° erhitzte, Thierkohle leitet. (Letztere bereitet man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und erneutes Glühen.)

Statt des freien Chlors ist es oft zweckmäfsig Chlor in statu nascendi einwirken zu lassen, und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von $KClO_3$, $K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2 und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur (Säuren) wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basischer Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung im zugeschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger des Chlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. Müller (*J.* 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher und gleichmäſsiger erfolgt, wenn der Substanz wenig Jod zugesetzt wird. Das Chlor erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:

$$C_6H_6 + Cl + J = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ.$$

Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:

$$HJ + Cl_2 = HCl + ClJ,$$

und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge Jod kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in höherer Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, meist unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff (CCl_4, C_2Cl_6 . . .) (Krafft, Merz, *B.* 8, 1296; Ruoff, *B.* 9, 1483; Krafft, *B.* 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür $SbCl_3$. Es bildet zunächst Antimonchlorid $SbCl_5$, und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (H. Müller, *J.* 1862, 416). $C_6H_6 + SbCl_5 = C_6H_5Cl + SbCl_3 + HCl$. Leitet man weiter Chlor ein, so ensteht wieder $SbCl_5$, dieses giebt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine erschöpfende Chlorirung des Benzols, unter gewöhnlichem Druck, ist mit Jod nicht ausführbar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. Ruoff, *B.* 9, 1486).

Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodhaltiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. Aronheim (*B.* 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid $MoCl_5$ als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen. Das Molybdänpentachlorid kann aber nur benutzt werden zum Chloriren von Körpern der aromatischen Reihe (Page, *A.* 225, 198). Butyrylchlorid z. B. wird sogar von freiem Chlor leichter chlorirt, als in Gegenwart von $MoCl_5$. Als wirksame Chlorübertrager haben sich erwiesen: TlCl und $FeCl_3$ (Page).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden beim Kochen mit Wasser nur sehr langsam zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerstoff enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei allen diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chloratom an einem mit Sauerstoff verbundenem Kohlenstoffatome, so wird der Körper schon durch kaltes Wasser zersetzt. $CH_3.COCl$ (Acetylchlorid) $+ H_2O = HCl + CH_3.CO_2H$ (Essigsäure).

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, zeichnen sich durch groſse Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa durch Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus. In den Verbindungen der aromatischen Reihe lässt sich der Wasserstoff gegen Cl,Br und J austauschen, nicht nur durch direkte Einwirkung dieser Elemente, sondern auch vermittelst der Diazoderivate. Das Nähere darüber siehe bei den Diazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Reihe erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — bei niederer Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein (Beilstein, Geitner, *A.* 139, 332).

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzols, welches die Gruppen SO_3H, CO_2H oder NO_2 enthält, an der Metastelle, bei allen übrigen Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orthostelle.

Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigsten beobachtet man Folgendes:

1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelagerte Kohlenstoffatom:

$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$	$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$
Propionsäure	α-Chlorpropionsäure	Buttersäure	α-Chlorbuttersäure.

2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: das Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether $(C_2H_5)_2O$ z. B. entsteht Monochloräther: $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorirend ein, indem es sich des beim Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:

$$CH_3.CH_2(OH) + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl,$$

und nun erst erfolgt Substitution:

$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl = CH_2Cl.CHO + HCl.$$

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan C_3H_8 normales Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$, aber nebenbei entsteht auch sekundäres Propylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$. Isobutan $(CH_3)_3CH$ giebt mit Chlor nur tertiäres Butylchlorid $(CH_3)_3.CCl$.

4. Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich häufig in die Nähe des ersten Chloratomes:

$$CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$$
$$CH_3.CHCl.CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl_2.CH_3 + HCl.$$

In anderen Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:

$$CH_3.CHCl.OC_2H_5 + Cl_2 = CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5.$$

Verschieden von der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegenwart von Jod, d. h. des Chlorjods. So geht Isopropylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$, beim Behandeln mit Chlor, in Acetonchlorid $CH_3.CCl_2.CH_3$ über, bei der Einwirkung von Chlorjod entsteht aber Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$.

Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben α, β etc. unterschieden, indem man hierbei von rechts nach links zählt:

$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$	$CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$	$CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$
α-Chlorbuttersäure	β-Chlorbuttersäure	γ-Chlorbuttersäure.

Bei den aromatischen Verbindungen bezeichnet man das letzte Kohlenstoffatom der Seitenkette mit ω und fängt von diesem Atome an zu zählen (BAEYER, *B.* 17, 961).

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$	$C_6H_5.CH_2.CHCl.CH_3$
ω-Chlorpropylbenzol	α-Chlorpropylbenzol.

5. Brom. Das Brom verhält sich, organischen Substanzen gegenüber, genau wie Chlor, nur wirkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer Temperatur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden mit dem Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck (durch das Auftreten von HBr bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Substanz und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen veranlassen, dass das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

Um das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt DAMOISEAU (*Bl.* 27, 114) das Gemenge von Brom und Substanz auf, bis zu 250—400° erhitzte, Thierkohle zu tröpfeln.

KRAFFT (*B.* 8, 1044) fand es für die Darstellung von gebromtem Benzol C_6H_5Br zweckmäſsig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von Kaliumbromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen, ähnlich wie man beim Jodiren (s. Jod) verfährt:

$$5C_6H_6 + BrHO_3 + 4Br = 5C_6H_5Br + 3H_2O.$$

Er räth, etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch erforderlich ist.

Das Verhalten der gebromten Derivate entspricht vollkommen jenem der korrespondirenden Chlorderivate, nur haben die Bromderivate einen höheren Siedepunkt, sind also weniger flüchtig und leichter zersetzbar. Sie gehen leichter doppelte Zersetzungen ein, wie die Chlorderivate.

Die Vertretung des Wasserstoffs durch Brom erfolgt, wie jene durch Chlor. In Körpern der aromatischen Reihe wird also, bei höherer Temperatur, der Wasserstoff in der Seitenkette, — bei niederer Temperatur oder bei Gegenwart von Jod — im Kern vertreten. GUSTAVSON (*Ж.* 9, 213) beobachtete, dass, in Gegenwart von Bromaluminium, das Brom allen Wasserstoff im Kern der Carbüre C_nH_{2n-6} ersetzt, und zwar schon bei 0°. Aus Benzol entsteht sofort Perbrombenzol C_6Br_6, aus Toluol Pentabromtoluol $C_6Br_5.CH_3$, aus Mesitylen Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$.

Vermittelst Bromaluminium können einige Chlorkohlenstoffe in Bromkohlenstoff umgewandelt werden, so CCl_4 in CBr_4. Wendet man nicht fertig gebildetes Bromaluminium an, sondern vermischt man die Chlorkohlenstoffe mit Brom und trägt dann Aluminium ein, so entsteht merkwürdigerweise aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 immer nur C_2Br_6 (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 286).

6. Jod. Das Jod verbindet sich direkt mit ungesättigten Substanzen: die Vereinigung erfolgt aber viel träger als bei Brom oder Chlor. Jod wirkt für gewöhnlich nicht substituirend auf organische Körper ein. Es erklärt sich dies aus der Thatsache, dass die Jodderivate, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen (KEKULÉ, *A.* 131, 221):

$$CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2.$$

Eine Jodirung ist also nur dann möglich, wenn der beim Jodiren freiwerdende Jodwasserstoff sofort gebunden wird. Daher lässt sich Anilin direkt jodiren. $C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2.HJ$. Man entfernt den freiwerdenden Jodwasserstoff dadurch, dass man dem Gemenge von Substanz und Jod Jodsäure zusetzt (KEKULÉ, *A.* 131, 231):

$$5C_6H_6 + HJO_3 + 4J = 5C_6H_5J + 3H_2O.$$

Speciell für Körper der aromatischen Reihe ist es bequemer, statt der Jodsäure, Quecksilberoxyd anzuwenden (HLASIWETZ, WESELSKY, *A.* 154, 132). Die Reaktion gelingt leicht mit Phenolen und Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$; sie bleibt ganz aus bei Körpern der Fettreihe (WESELSKY, *A.* 174, 99). Zur Ausführung der Jodirung löst man die Substanz in Alkohol von 90 % und setzt abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd zu. Die Reaktion erfolgt nicht nach einer einfachen Gleichung wie: $2C_6H_6O + 4J + HgO = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$. Beim Kochen von Alkohol mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht Quecksilberjodat, und Letzteres wirkt im Verein mit Jod auf die organischen Substanzen jodirend ein (LIPPMANN, *B.* 7, 1773).

Auf manche Körper wirkt Jod, in Gegenwart von Kali, derart ein, dass Jodoform CHJ_3 abgespalten wird, und man kann sich in gewissen Fällen der Bildung des (unter dem Mikroskop) leicht erkennbaren Jodoforms als einer empfindlichen Reaktion bedienen zum Nachweise von: Alkohol (in Wasser, Aether), Aceton (in Holzgeist, Essigsäure), Aldehyd u. s. w. Ein allgemeines Gesetz, welche Körper mit Jod Jodoform liefern, lässt sich noch nicht aufstellen, doch darf als feststehend betrachtet werden, dass alle Körper, welche die Gruppe $CH_3.CO.C$— oder $CH_3.CH(OH).C$— enthalten, oder welche unter dem Einflusse von Kali und Jod dergleichen Gruppen zu bilden im Stande sind, die Jodoformreaktion geben (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218).

Jodderivate können aus Chlorderivaten dargestellt werden durch Erhitzen derselben mit Jodkalium. Statt des Letzteren kann oft erfolgreicher Jodwasserstoffsäure angewandt werden, doch hat man dabei zu berücksichtigen, dass bei überschüssigem Jodwasserstoff und zu hoher Temperatur beim Erhitzen das eingetretene Jod weiter gegen Wasserstoff ausgewechselt wird (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Noch leichter als HJ wirkt (z. B. auf Chlorkohlenstoffe) Jodaluminium. Man stellt dieses dar durch Vermischen von (1 Atom) Aluminium mit (3 Atomen) Jod und der dreifachen Menge CS_2. Das Gemenge bleibt einige Tage in Kolben stehen, welche man in Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 288). Statt Jodaluminium wendet man zweckmäfsiger Jodcalcium an (ROMBURGH, *R.* 1, 151).

Das Umgekehrte — Ueberführung einer Jodverbindung in eine Chlorverbindung — gelingt am häufigsten durch Erhitzen mit Sublimat $HgCl_2$, in wässeriger oder ätherischer Lösung (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576) oder in alkoholischer Lösung (OPPENHEIM, *A.* 140, 207). Die Jodide von Basen wandelt man gewöhnlich in Choride um, durch Schütteln ihrer wässerigen Lösung mit Chlorsilber. Ebenso entstehen Bromide durch Behandeln der Jodide mit Bromsilber.

Die Umwandlung einer Jodverbindung in die entsprechende Bromverbindung gelingt durch Kochen der Jodverbindung mit Alkohol und dem in Alkohol löslichen Kupferbromid (OPPENHEIM, *B.* 3, 442). Quecksilberbromid wirkt nur bei Gegenwart von Aceton auf Jodverbindungen ein, weil es in Aceton löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Reaktion mit Kupferbromid erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_3H_5J + 2CuBr_2 = 2C_3H_5Br + Cu_2J_2 + Br_2.$$

Es wird also Brom frei, welches sekundäre Reaktionen bewirken kann.

BRIX (*A.* 225, 146) und besonders KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) haben das Verhalten organischer Chloride, Bromide, Jodide (Aethyljodid, Propyljodid, Isobutylchlorid, Chloressigsäureäthylester) gegen verschiedene Chloride, Bromide und Jode von Metallen untersucht, um zu erforschen, in welcher Weise der Austausch von Cl, Br und J

zwischen organischen und unorganischen Verbindungen erfolgt. Aus diesen Versuchen folgert KÖHNLEIN:

1. Chlor wird vor Brom und Jod bevorzugt und Brom vor Jod von: K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co — doch können Ba, Sr und Co, unter Umständen, auch eine geringe Umsetzung im entgegengesetzten Sinne geben.

2. Jod wird vor Chlor und Brom bevorzugt, und Brom vor Chlor von: Hg, Pb, Sn, As, Sb, Cu, Ag.

3. Schwankend erhalten sich: Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni — gar keine Umsetzung wird erzielt bei P und Ti.

4. Man kann also allgemein sagen: die schwer reducirbaren, leichten Metalle (K, Na, Ca, Ba, Sr, Mg) bevorzugen durchweg das Chlor — die leicht reducirbaren, schweren Metalle ziehen meistens das Jod vor.

Den Jodderivaten kann zuweilen das Jod direkt entzogen werden, und zwar durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber oder mit Natrium:

$$2C_3H_5JO_2 + 2Ag = 2AgJ + C_6H_{10}O_4$$

Jodpropionsäure Adipinsäure.

Das Jod wirkt unter Umständen oxydirend. Es eignet sich besonders um denjenigen Schwefelkörpern, welche den Rest HS enthalten, Wasserstoff zu entziehen: aus Thiohydraten entstehen dann Disulfide. Man wendet zu diesem Zweck die (Natrium-)Salze der Thiokörper an. $2C_2H_5.SNa + 2J = 2NaJ + C_2H_5S.S.C_2H_5$.

Die Reaktion entspricht also vollständig der bekannten Einwirkung von Jod auf Natriumhyposulfit (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 277). $2NaO.SO_2.SNa + 2J = 2NaJ + NaO.SO_2.S.S.SO_2.ONa$.

Aehnlich ist die Wirkung von Jod auf alkylirte thiocarbaminsaure Salze, wobei das Jod 1 Mol. H_2S abspaltet. $NH(CH_3).CS_2.NH_3(CH_3) + J_2 = N(CH_3)CS + H_2S + J_2 + NH_2(CH_3) = N(CH_3).CS + S + HJ + NH_2(CH_3).HJ$.

Eine ähnliche Reaktion erfolgt beim Erwärmen der Silbersalze zweibasischer Säuren mit trocknem Jod. Es tritt dann Spaltung in AgJ, Anhydrid und Sauerstoff ein; der freiwerdende Sauerstoff bewirkt sofort eine Oxydation des Anhydrids (BIRNBAUM, GAIER, *B.* 13, 1271). I. $Ag_2.C_4H_2O_4$ (fumarsaures Silber) $+ J_2 = 2AgJ + C_4H_2O_3 + O$ und II. $C_4H_2O_3 + 5O = 3CO_2 + CO + H_2O$.

III. Wirkung der Metalle.

1. Natrium. Das Natrium wird benutzt, um organischen Verbindungen Haloïde oder Sauerstoff zu entziehen, Haloïde gegen Wasserstoff auszuwechseln, oder den Substanzen direkt Wasserstoff zuzuführen.

Das metallische Natrium wendet man hauptsächlich an:

1. um Haloïdverbindungen das Haloïd zu entziehen: $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Die Reaktion gelingt sowohl mit einfachen wie mit gemischten Haloïdverbindungen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ$.

2. Zum Nachweise der Hydroxylgruppe. Alle Körper, welche die Gruppe HO enthalten, entwickeln auf Zusatz von Natrium, Wasserstoff. In Säuren, welche aufser dem Carboxyl CO.OH, noch ein Hydroxyl enthalten, wird selbst durch Alkalien meist nur der Wasserstoff des Carboxyls gegen Metall ausgewechselt. Ein solches Salz (z. B. Natriumlaktat $CH_3.CH(OH).CO_2.Na$) entwickelt aber mit Natrium Wasserstoff [unter Bildung von $CH_3.CH(ONa).CO_2Na$].

Organische Körper, welche den Schwefelwasserstoffrest HS enthalten, entwickeln mit Natrium ebenfalls Wasserstoff.

3. Säurenitrile werden durch Erhitzen mit Natrium polymerisirt.

4. Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Ester der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Es wird dadurch ein Säureradikal in das Molekül des Esters eingeschoben (s. S. 90):

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + CH_3.CO.OC_2H_5 = CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$$

Essigäther Acetylessigäther Alkohol.

Aus dem freiwerdenden Alkohol entsteht Natriumalkoholat C_2H_5ONa.

Auffallend ist das Verhalten der Oxálsäureester gegen Natrium und Natriumalkoholat. Dieselben werden dadurch in CO und Kohlensäureester gespalten. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$.

Organische Verbindungen, welche, wie Malonsäure $OH.CO.CH_2.CO.OH$, Acetylessigäther, die Gruppe $CO.CH_2.CO$ enthalten, entwickeln mit Natrium Wasserstoff und bilden

Natriumsalze, welche auch durch Zusatz von Natriumalkoholat zu der betreffenden Verbindung erhalten werden. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + H$. — $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CO.CHNa.CO.C_6H_5 + H$. Das Natrium kann durch Behandeln mit Alkyljodiden u. s. w. gegen Alkyle ausgetauscht werden, und in der entstehenden Verbindung kann der Wasserstoff wieder durch Natrium verdrängt werden.

$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaJ \text{ und}$$
$$CH_3.CO.CH(C_2H_5)CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CNa(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H.$$

Es sind also beide Wasserstoffatome in der Gruppe $CO.CH_2.CO$ durch Natrium (und Alkyle) vertreten worden; es gelingt aber nur je ein Atom Natrium auf einmal einzuführen.

Genau das gleiche Verhalten zeigen primäre ($R.CH_2.NO_2$) oder sekundäre ($R_2.CH.NO_2$) Nitroderivate. Auch hier wird, durch die Nähe der Nitrogruppe, der Wasserstoff gegen Metalle ausgewechselt, aber auch hier immer nur jedes Mal ein Atom Wasserstoff. $CH_3.CH_2.NO_2 + C_2H_5O.Na = CH_3.CH(NO_2)Na + C_2H_5OH$; — $CH_3.CH(NO_2)Na + Br_2 = CH_3.CH(NO_2)Br + NaBr$; — $CH_3.CH(NO_2)Br + C_2H_5O.Na = CH_3.C(NO_2)BrNa + C_2H_5.OH$.

In den meisten Fällen ist es gerathener, statt Natrium, Natriumamalgam (100 Thle. Quecksilber, 4—5 Thle. Natrium) anzuwenden. Zu seiner Bereitung erwärmt man in einem eisernen Tiegel Quecksilber und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein. Nach jedem Zusatz von Natrium wird gut umgerührt und die Masse aus dem Tiegel genommen, so lange sie noch warm ist.

Das Natriumamalgam entzieht den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe direkt Sauerstoff und bildet Azoxy- und Azoderivate:

$2C_6H_5(NO_2)$	$(C_6H_5)_2N_2O$	$(C_6H_5)_2N_2$
Nitrobenzol	Azoxybenzol	Azobenzol.

Ganz besonders häufig wird Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser (oder von wässerigem Alkohol), angewendet, um mit Wasserstoff in statu nascendi zu operiren. Der aus Natriumamalgam und Wasser entwickelte Wasserstoff bewirkt:

1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde $RCOH$, Ketone $RCO.R_1$ und viele ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in sekundäre Alkohole über: daneben entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + 2H = \underset{\text{Weingeist}}{CH_3.CH_2.OH} \qquad \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + 2H = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3}$$

$$\underset{\text{Aceton}}{2CH_3.CO.CH_3} + 2H = \underset{\text{Pinakon}}{\begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ \vdots \\ (CH_3)_2.C(OH)\end{matrix}} \qquad \underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + 2H = \underset{\text{Bernsteinsäure.}}{C_4H_6O_4}$$

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ nehmen zwar Brom leicht auf, nicht immer aber Wasserstoff. Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$ und β-Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Metakrylsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.CO_2H$. Auch die meisten Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen beim Behandeln mit Natriumamalgam bloſs zwei, statt vier, Atome Wasserstoff auf.

2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.

$$\underset{\text{Trichloressigsäure}}{CCl_3.CO_2H} + 6H = \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H} + 3HCl$$

Die Haloïde in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch durch Behandeln mit Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gegen Wasserstoff auswechseln, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem wie mit Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hoher Temperatur (S. 109).

2. Zink. Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analoge. Es entzieht den Haloïdadditionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, *Z.* 1871, 284; vgl. SABANEJEW, *B.* 9, 1810):

$$\underset{\text{Stilbenbromid}}{C_{14}H_{12}.Br_2} + Zn = \underset{\text{Stilben.}}{C_{14}H_{12}} + ZnBr_2$$

Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloïde benachbart gelagert sind (SABANEJEW). Gewöhnliches Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$

giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ von Zink nicht angegriffen wird. (Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr erleichtert, wenn man in alkoholischer Lösung operirt).

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen Sauerstoff entziehend oder Wasserstoff anlagernd, wie Natriumamalgam.

Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffadditionen und vermag auch zuweilen, in Substitutionsprodukten, die Haloïde gegen Wasserstoff auszutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt es ist. Zinkfeile reagiren daher viel schneller als granulirtes Zink, und Zinkstaub wieder lebhafter als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10—20 % Zinkoxyd) wirkt auf Phenole und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 83).

Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst reine (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327) Substanz mit 30—50 Thln. Zinkstaub mischt, das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und noch Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre eine nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinktaub zum schwachen Rothglühen und dann nach und nach das Gemisch (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297).

Den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ (s. d.) entzieht Zinkstaub bloſs Wasser, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. Vielen Sulfiden entzieht der Zinkstaub, in der Hitze, direkt Schwefel. So entsteht aus Senföl Allylcyanid. $C_3H_5.SCN + Zn = C_3H_5.CN + ZnS$. Der Zinkstaub kann, in Verbindung mit Kalilauge oder Säuren, vortheilhaft zu Reduktionen benutzt werden; so namentlich mit Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelingen nur in saurer Lösung. Wirkt das Gemenge von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure sekundäre Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure zu benutzen (Darstellung der Hydrazine $R_2.N.NH_2$ aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in sulfinsaures Salz über. $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

Unter Vermittelung von Zinkstaub können Synthesen von Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden. Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub entsteht Diphenylmethan $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + CH_2(C_6H_5)_2$.

Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge von Zink und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser, ist die Wirkungsweise beider Reagenzien doch häufig eine verschiedene. In Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichter durch Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Salzsäure. Umgekehrt nehmen Säurenitrile R.CN, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über:

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2,$$

eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des Verhaltens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalischer, das andere Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun aus dem Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition eben leicht in saurer Lösung, weil die enstehende Base sich mit der Säure verbinden kann, aber nicht mit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist das Metall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Das Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1. ersetzt in Thioamiden — $CS.NH_2$ — den Schwefel durch Wasserstoff:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S;$$

2. reducirt die Oxyde der Sulfide R_2SO zu Sulfiden:

$$(C_6H_5)_2SO + 2H = (C_2H_5)_2S + H_2O;$$

3. reducirt Sulfinsäuren $R.SO_2H$ und die Chloride der Sulfonsäuren $R.SO_2Cl$ zu Sulfhydraten:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5(SH) + HCl + 2H_2O.$$

α-Dibrompropionsäure $CH_3.CBr_2.CO_2H$ wird von Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt; aus α-β-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ entsteht aber Akrylsäure $CH_2:CH.CO_2H$. Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefelsäure nur dann substituirend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und demselben

Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, *A.* 171, 325). Hiermit stimmt das Verhalten der Dichlor- und Dibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 82).

3. Eisen. Ein Gemisch von Eisenfeile und Essigsäure dient zur Reduktion von Nitrokörpern (s. diese), sowie zum Anlagern von Wasserstoff.

4. Zinn. Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure braucht man zur Reduktion von Nitroverbindungen (s. d.), sowie zum Anlagern von Wasserstoff.

5. Kupfer. Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Schwefelverbindungen den Schwefel. Auf diese Weise kann z. B. Phenylsenföl in Benzonitril umgewandelt werden:

$$C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5.CN.$$

Manchen Chlorderivaten wird durch Erhitzen mit Kupferpulver Chlor entzogen:

$$2C_6H_5.CCl_3 + Cu = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5 + CuCl_2.$$
$$2C_6H_5.CCl_3 + 2Cu = C_6H_5.CCl:CCl.C_6H_5 + 2CuCl_2$$
$$2C_6H_5.CH_2Cl + Cu = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + CuCl_2.$$

6. Silber. Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Jodverbindungen das Jod: Bildung von Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ aus Jodpropionsäure s. S. 82. 100.

IV. Wirkung der Oxyde und Basen.

1. Wasser. Das Wasser verbindet sich mit organischen Verbindungen direkt, oder — und das ist am häufigsten der Fall — es bewirkt Spaltungen.

Addition von Wasser an organische Verbindungen s. S. 84. Durch Wasser werden zerlegt: zusammengesetzte Aether (Glukoside) und Haloïdverbindungen. Die zusammengesetzten Aether zerfallen mehr oder weniger leicht beim Kochen mit Wasser in Alkohol und Säuren. $C_2H_3O_2.CH_3 + H_2O = C_2H_3O.OH + CH_3.OH$. Die Spaltung wird durch Erhitzen unter Druck wesentlich beschleunigt. In der Praxis zieht man es aber doch meistens vor, nicht reines Wasser anzuwenden, sondern Alkalien, durch welche — auch unter gewöhnlichem Druck — rasch Zerlegung (Verseifung) erfolgt.

Die Haloïdverbindungen tauschen bei anhaltendem Kochen mit viel Wasser das Haloïd gegen Hydroxyl aus (s. S. 82 u. 97).

$$CH_2Cl.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl.$$

2. Wasserstoffsuperoxyd. Wirkt auf Benzol C_6H_6 und Naphtalin $C_{10}H_8$ langsam ein und erzeugt Phenol C_6H_6O resp. Naphtol $C_{10}H_8O$; Anthracen $C_{14}H_{10}$ wird davon zu Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ oxydirt. Anilin C_6H_7N und p-Toluidin C_7H_9N werden von H_2O_2 in Azobenzol $(C_6H_5N)_2$, resp. Azotoluol $(C_7H_7N)_2$ übergeführt (LEEDS, *B.* 14, 1382). Alkohole werden von H_2O_2 noch langsamer angegriffen, als von Ozon (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 332).

3. Kali, Natron. Die Alkalien verbinden sich, direkt und unter Wasseraustritt, mit Säuren, Alkoholen und Phenolen. Von den gebildeten Salzen sind jene der Säuren die beständigsten. Beim Glühen mit überschüssigem Alkali (oder praktischer mit Natronkalk, dargestellt aus 1 Thl. Natron und 3 Thln. CaO) verlieren die Säuren Kohlensäure.

$$CH_3.CO_2K + KOH = CH_4 + K_2CO_3 \qquad C_2O_4.K_2 + 2KHO = 2K_2CO_3 + H_2$$
$$C_6H_5.CO_2K + KOH = C_6H_6 + K_2CO_3 \qquad C_6(CO_2K)_6 + 6KOH = C_6H_6 + 6K_2CO_3.$$

In manchen Fällen (z. B. bei Diamidosäuren) eignet sich übrigens Baryumoxyd besser zum Entziehen von CO_2.

$$(NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H + BaO = (NH_2)_2.C_6H_4 + BaCO_3.$$

Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird beim Schmelzen mit Aetznatron glatt CO_2 entzogen (BARTH, *B.* 12, 1255).

$$\underset{\text{Protokatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Brenzkatechin.}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Feste Alkalien verbinden sich mit Alkoholen und noch leichter mit Phenolen zu Salzen, die aber durch viel Wasser zerlegt werden und daher unter Anwendung von verdünnter Alkalilauge nicht erhalten werden können:

$$C_6H_5.OH + KOH = C_6H_5.OK + H_2O \text{ und } C_6H_5.OK + H_2O = C_6H_5.OH + KOH.$$

In hoher Temperatur wirken Alkalien oxydirend auf primäre Alkohole und Phenole ein und erzeugen, unter Entwickelung von Wasserstoff, Säuren:

$$C_2H_5.OH + KOH = C_2H_3O_2.K + H_4$$
$$OH.C_6H_4.CH_3 + 2KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + H_6.$$

Bei Anwendung von Natronkalk werden namentlich primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ (besonders die kohlenstoffreicheren) sehr glatt oxydirt.

Bei sehr starkem Erhitzen mit Kali werden übrigens auch Phenole oxydirt, welche sonst von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nicht angegriffen werden. So entsteht z. B. aus Phenol C_6H_6O, beim Schmelzen mit Kali, Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$; aus Resorcin — Diresorcin (s. S. 92).

Aldehyde erleiden, unter der Einwirkung von Kalilauge, mehr oder minder weitgehende Kondensationen.

Wässerige Kalilauge oder Natronlange spalten Säureamide, Aminsäuren und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei Anwendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Säureamiden stehen. Meistens gelingt die völlige Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alkalien.

Ester werden von Alkalien „verseift“, d. h. in Alkohole und Säure gespalten. Sind die Ester in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkoholische Kalilauge:

$$C_7H_5O_3.CH_3 + KHO = CH_3(OH) + C_7H_5O_3.K$$

Gaultheriaöl — Holzgeist — Salicylsaures Kalium.

Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässeriger Kalilauge derart, dass entweder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$CH_2Cl.CO_2H + 2KHO = CH_2(OH).CO_2K + KCl + H_2O,$$

oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte Verbindungen:

$$CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl - HCl = CH_2Cl.CCl:CH_2.$$

Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässerige Kalilauge meistens schwer ein. Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Mit Letzterer kann aber, aufser den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eintreten, nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl C_2H_5O:

$$CH_2Cl.CO_2H + 2KHO + C_2H_5.OH = CH_2(OC_2H_5).CO_2K + KCl + 2H_2O$$

Chloressigsäure — Glykoläthyläthersäure s. Kalium.

Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge oder Natronlauge ist, um so leichter wird Chlor gegen OC_2H_5 ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat $C_2H_5O.Na$.

Auf Haloïdderivate der aromatischen Reihe wirkt wässerige oder alkoholische Kalilauge, wenn das Haloïd in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloïd im Kern, so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens fast immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloïde und den Schwefelsäurerest HSO_3 gegen OH auszuwechseln, schmelzt man die betreffenden Substanzen mit Aetzkali:

$$C_6H_5.SO_3H + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O$$

Benzolsulfonsäure — Phenol.

Dabei finden aber vielfach Umlagerungen, statt d. h. das Hydroxyl tritt nicht immer an die Stelle, welche das Haloïd oder der Rest HSO_3 inne hatte. Man beobachtet dies namentlich beim Schmelzen mit Kali; weniger häufig mit Natron. So entsteht beim Schmelzen von p-Bromphenol $C_6H_4Br(OH)$ mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol $C_6H_4(OH)_2$, sondern m-Oxyphenol.

Wie verschieden Kali und Natron zuweilen einwirken, beweist Folgendes. Beim Schmelzen von Phenol C_6H_6O mit Natron entstehen Brenzkatechin $C_6H_6O_2$, Resorcin $C_6H_6O_2$ und Phloroglucin $C_6H_6O_3$; beim Schmelzen mit Kali werden aber gebildet Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, Salicylsäure $C_7H_6O_3$ und m-Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$. Beim Ueberleiten von CO_2 über ein erhitztes Gemenge von Phenol und Natron entsteht Salicylsäure, während aus CO_2, Phenol und Kali p-Oxybenzoësäure entsteht. Die Reaktion beruht, in diesem Falle, übrigens darauf, dass p-oxybenzoësaures Kalium, in der Hitze, sich zum Theil in Salicylsäuresalz umsetzt, zum Theil in CO_2 und Phenol zerfällt.

Aromatische Aethersäuren $RO.R_1.CO_2H$ verlieren beim Schmelzen mit Aetzkali das Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:

$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 3KHO = OH.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + 6H$$

Anissäure — p-oxybenzoësaures Kalium.

Sauerstoffreiche Säuren werden beim Schmelzen mit Kali gespalten. So zerfallen Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen beim Schmelzen mit Kali in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt:

$$CH_3.CH:CH.CO_2H + 2KHO = 2C_2H_3KO_2 + H_2$$
Crotonsäure — Kaliumacetat

$$C_6H_5.C_2H_2.CO_2H + 2KHO = C_7H_5O_2K + C_2H_3O_2K + 2H$$
Zimmtsäure — Kaliumbenzoat.

Amidosäuren werden beim Schmelzen mit Kali, unter Abspaltung von CO_2, zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:

$$C_6H_4(NH_2).CO_2H + 2KHO = C_6H_5.NH_2 + K_2CO_3 + H_2O$$
Amidobenzoësäure — Anilin

$$(OH)C_6H_4.C_2H_3(NH_2).CO_2H + 2KHO = (OH).C_6H_4.CO_2K + C_2H_3KO_2 + NH_3 + 2H$$
Tyrosin — p-oxybenzoësaures Kalium.

Harze zerfallen beim Schmelzen mit Kali in einfachere Produkte [wie Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ ....].

Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydirt (vgl. S. 113).

Ein Gemisch von Natronlauge (oder Kalilauge) und Chloroform dient zur Darstellung von Aldehyden aus Phenolen (s. S. 87). Ebenso entstehen aus Chlorkohlenstoff CCl_4, Natronlauge und Phenolen Säuren (s. S. 87).

Kalilauge vermag, unter Umständen, wasserentziehend zu wirken, wie bei den Kondensationen aus Aldehyden und Ketonen. S. 91.

Bemerkenswerth ist die umlagernde Wirkung der Kalilauge auf Milchzucker. Bei längerem Erwärmen dieses Körpers mit wässriger Kalilauge (von 5 %) auf 40° entsteht Milchsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 4KHO = 4C_3H_5O_3.K + 3H_2O.$$

Natronlauge und Eisenvitriol s. Eisenoxydul.
Natronlauge und Zinkstaub s. Zink (S. 102).
Natronlauge und Blutlaugensalz s. rothes Blutlaugensalz.

4. Ammoniak. Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Die Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der Ester der unorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr:

$$C_2H_5.NO_3 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.NHO_3$$
Salpeteräther — Aethylaminnitrat.

Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden, Säureimiden oder von Estern organischer Säuren mit Ammoniak:

$$C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5(OH)$$
Essigäther — Acetamid.

Die Reaktion zwischen NH_3 und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmäfsig rascher und glatter als jene zwischen NH_3 und den Estern.

Die Auswechselung von Cl gegen NH_2 gelingt auch bei den substituirten Säuren der Fettreihe:

$$CH_2Cl.CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4Cl.$$

Es ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysiren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:

$$CH_2Cl.CO_2C_2H_5 + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Ammoniak verbindet sich direkt mit Alkylcarbimiden (Isocyansäureestern) zu alkylirten Harnstoffen, mit Senfölen zu alkylirten Thioharnstoffen.

$$C_2H_5.NCO + NH_3 = NH_2.CO.NH.C_2H_5. \quad C_2H_5.NCS + NH_3 = NH_2.CS.NH.C_2H_5.$$

Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, häufig unter Wasseraustritt, zu indifferenten Verbindungen, die beim Erwärmen mit Säuren wieder in ihre Bestandtheile

(NH_3 und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich mit Ammoniak und ebenso Aceton C_3H_6O.

5. Hydroxylamin wirkt auf Aldehyde und Ketone derart ein, dass die Gruppe CO in C:N(OH) umgewandelt wird. $CH_3.CO.CH_3 + NH_3O = (CH_3)_2C:N(HO) + H_2O$. Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ liefert mit NH_3O Isonitrosopropionsäure $CH_3.CH(NO).CO_2H$. Da Hydroxylamin auf Aethylenoxyd und Glykol nicht einwirkt, so scheint es, dass nur dann Reaktion erfolgt, wenn der Sauerstoff der organischen Verbindungen mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (JANNY, *B.* 15, 2783; V. MEYER, *B.* 16, 167). Auf Phenol, Resorcin, organische Säuren und Harnstoff ist Hydroxylamin ohne Wirkung (JANNY). Ebenso auf Laktone und ungesättigte Säuren (LACH, *B.* 16, 1781). Thioaldehyde verhalten sich gegen NH_3O wie Aldehyde. $C_6H_5.CHS + NH_2(OH) = C_6H_5.CH:N.OH + H_2S$. Hydroxylamin verbindet sich direkt mit Nitrilen zu Amidoximen; z. B. mit Benzonitril zu $C_6H_5.C(NH_2).N.OH$ — mit Mandelsäurenitril zu $C_6H_5.CH(OH).C(NH_2):N.OH$. Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone entstehen Nitrosophenole. $C_6H_4O_2 + NH_3O.HCl = C_6H_4(NO)(OH) + HCl + H_2O$.

6. Kalk. Ein Gemisch aus 1 Thl. Natron und 3 Thln. Kalk, der sogen. Natronkalk, dient dazu, um den Säuren CO_2 zu entziehen (vgl. S. 103).

Der Kalk wirkt, dem Kali analog, auf einige Zuckerarten umlagernd ein. Kocht man Glukose $C_6H_{12}O_6$ oder Lävulose mit Kalkmilch, so entsteht die isomere Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ geht, beim Stehen mit Kalkmilch, in Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ über.

Der Kalk CaO vermag auch wasserentziehend zu wirken. Beim Stehen von Aceton C_3H_6O mit CaO werden Phoron $C_9H_{14}O$ und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ gebildet.

7. Baryt. Das Baryumoxyd BaO ist in vielen Fällen geeigneter als Natronkalk, um Säuren unter Abspaltung von CO_2 zu zerlegen (S. 103).

8. Quecksilberoxyd. Das Quecksilberoxyd wirkt auf manche organische Verbindungen gelinde oxydirend ein. Es oxydirt z. B. Isoacetonitril $CH_3.NC$ zu Methylcarbimid $CH_3.NCO$, das Kakodyl $(CH_3)_4As$ zu Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$. Sekundäre Hydrazine werden in Tetrazone übergeführt:

$$2C_6H_5.N(CH_3).NH_2 + O_2 = C_6H_5.N(CH_3)N:N.N(CH_3).C_6H_5 + 2H_2O.$$

Mit Sulfhydraten, d. h. Verbindungen, welche den Rest SH enthalten, verbindet sich HgO direkt, unter Bildung von wenig löslichen Salzen:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5S)_2Hg + H_2O.$$

Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich Thioalkohole mit HgO verbinden, führen jene Körper sogar den Namen Merkaptide.

Quecksilberoxyd entzieht häufig Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff. So entsteht z. B. aus Thioharnstoff und Quecksilberoxyd Cyanamid. $CS(NH_2)_2 + HgO = CN.NH_2 + HgS + H_2O$.

Quecksilberoxyd wird ferner benutzt beim Jodiren, zur Bindung des freiwerdenden Jodwasserstoffes (S. 99).

9. Bleioxyde. Das Bleihyperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temperatur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). Bleioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasserstoff. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ über glühendes Bleioxyd Anthracen $C_{14}H_{10}$; aus Benzol C_6H_6 entsteht Diphenyl $C_{12}H_{10}$, — aus Toluol C_7H_8: Stilben $C_{14}H_{12}$ etc. (BEHR, VAN DORP, *B.* 6, 753).

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte SMITH (*B.* 9, 467; 12, 720) dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid $SnCl_4$ oder Antimonchlorür $SbCl_3$ durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphtalin $C_{10}H_8$ entstand auf diese Weise Dinaphthyl $C_{10}H_{14}$. Gegen Schwefelverbindungen verhält sich das Bleioxyd meist wie Quecksilberoxyd (s. d.).

10. Eisenoxydul. Dient als Reduktionsmittel. Meist benutzt man ein Gemenge von Eisenvitriol und Natronlauge oder besser von Eisenvitriol und Ammoniak. Durch ein solches Gemenge wird z. B. Azobenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_4$ in Hydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$ umgewandelt. Das Gemenge ist wesentlich da von Bedeutung, wo saure Reduktionsmittel (Sn + HCl) nicht anwendbar sind, oder wo kräftige Reduktionsmittel eine weitere Reduktion bewirken würden. So kann man z. B. Nitrozimmtsäure nur durch Eisenvitriol und Ammoniak glatt in Amidozimmtsäure umwandeln. Durch Eisenoxydul wird Indigblau zu Indigweiſs reducirt (Indigküpe).

11. Braunstein MnO_2. Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische Substanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefelsäure gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung von Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Diderivate des Benzols, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in Chinon über.

12. Kupferoxyd. Man verwendet eine alkalische Kupferoxydlösung als gelindes Oxydationsmittel, und zwar bereitet man dieselbe durch Vermischen von Kupfervitriol mit Weinsäure und Natronlauge (FEHLING'sche Lösung). Aus alkalischer Kupferlösung scheiden manche Zuckerarten, z. B. Glukose, beim Erwärmen Kupferoxydul aus (quantitative Bestimmungen von Zucker). Primäre Hydrazine reduciren ebenfalls, sogar in der Kälte, FEHLING'sche Lösung.

13. Silberoxyd. Aldehyde reduciren ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Auf Sulfide wirkt Silberoxyd schwefelentziehend. So entsteht aus Thioharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung Harnstoff. $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. In Gegenwart von Wasser bewirkt Silberoxyd Austausch von Haloïden gegen Hydroxyl. $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = OH.CH_2.CO_2Ag + AgCl$. Die Reaktion ist insofern von Vortheil, als hierbei die gebildete Haloïdwasserstoffsäure sofort aus der Lösung fortgeschafft wird. Körper, welche die Gruppe $CH \vdots C$ — enthalten, geben mit ammoniakalischer Silberlösung (und auch mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung) Niederschläge von Verbindungen $CAg \vdots C$ —, die in der Hitze explodiren.

V. Wirkung der Säuren und Säureanhydride.

Gewisse Reaktionen können durch beliebige, kräftige Mineralsäuren ausgeführt werden. Für gewöhnlich schwankt die Wahl zwischen Salzsäure und Schwefelsäure. So zerfallen z. B. Säureamide, Säureimide, Säurenitrile und Aminsäuren beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in NH_3 und eine organische Säure.

$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$ (Acetonitril, Essigsäure) $CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$ (Acetamid.)

Substituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren (z. B. Dinitroacetanilid $C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$, werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam zersetzt. Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid mit koncentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser hinzufügt.

Die meisten Glykoside zerfallen beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abscheidung von Glykose:

$$C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{15}H_{14}O_5$$

Phloridzin, Glykose, Phloretinsäure.

Das Merkwürdige an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem der Spaltungsprodukte in Verbindung tritt. In gewissen Fällen erfolgt übrigens die Spaltung mit Salzsäure leichter als mit Schwefelsäure.

1. Chlorwasserstoff. Die Salzsäure lagert sich, meist aber sehr schwer, an ungesättigte Verbindungen an.

Die Salzsäure verbindet sich mit Alkoholen unter Wasseraustritt, doch pflegt, selbst bei Ueberschuss an Säure, bei mehratomigen Alkoholen zunächst nur 1 Mol. der Säure einzuwirken. Aus Alkohol $C_2H_5.OH$ und HCl entsteht Aethylchlorid $C_2H_5.Cl$. Glykol $C_2H_4(OH)_2$ liefert mit HCl zunächst nur den einfach-salzsauren Ester (Monochlorhydrin):

$$C_2H_4(OH)_2 + HCl = C_2H_4Cl(OH) + H_2O.$$

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ liefert selbst mit überschüssiger Salzsäure nur ein Dichlorhydrin. $C_3H_5(OH)_3 + 2HCl = C_3H_5Cl_2(OH) + 2H_2O$. Die Salzsäure verbindet sich mit einigen Aldehyden unter Wasseraustritt. $2CH_3.CHO + 2HCl = (CH_3.CHCl)_2O + H_2O$.

Leitet man Salzsäuregas in ein Gemenge einer Säure und eines Alkohols, so entsteht sehr bald ein zusammengesetzter Aether (s. d.).

Salzsäure bewirkt Kondensationen. In Gegenwart von wenig koncentrirter Salzsäure polymerisirt sich z. B. Acetaldehyd zu Oxybutyraldehyd. $2CH_3.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. Kleine Mengen gasförmiger Salzsäure wandeln aber den Aldehyd in Metaldehyd $(C_2H_4O)_n$ um. Die Salzsäure, namentlich die koncentrirte, wirkt bei Kondensationen meist wasserentziehend ein. Doch vermag sie auch manchen Körpern direkt

die Elemente des Wassers zu entziehen. So entstehen aus Aceton C_3H_6O, beim Einleiten von Salzsäuregas, Mesityloxyd $C_6H_{10}O (= 2C_3H_6O - H_2O)$ und Phoron $C_9H_{14}O (= 3C_3H_6O - 2H_2O)$.

Die Salzsäure vermag, analog dem Jodwasserstoff, Nitroverbindungen zu reduciren, nur erfolgt die Einwirkung bei viel höherer Temperatur. Während Nitrobenzol durch HJ schon bei 104° reducirt wird, erfolgt die gleiche Reaktion mit HBr bei 185° und mit HCl bei 245° (H. BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 212). Die Salzsäure wirkt hierbei durch ihren Wasserstoffgehalt. Es wird also Chlor frei, und dieses bewirkt sekundäre Reaktionen:

$$C_6H_5(NO_2) + 6HCl = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O + Cl_6 \quad \text{und}$$
$$C_6H_5.NH_2 + Cl_4 = C_6H_3Cl_2.NH_2 + 2HCl \quad \text{u. s. w.}$$

Hieraus erklärt sich auch, warum man bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Nebenprodukte erhält. BEILSTEIN und KUHLBERG (*A.* 156, 81) beobachteten bei der Darstellung von o-Toluidin, aus o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, die Bildung von Chlortoluidin. In diesem Falle erfolgt also die Wirkung der Salzsäure schon unter gewöhnlichem Druck und bei niederer Temperatur.

Hierher gehört auch die Bildung von Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2$ aus Chinon $C_6H_4O_2$ und Salzsäure:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\O\end{cases} + 2HCl = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + Cl_2 = C_6H_3Cl\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + HCl.$$

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher p-Amidoazobenzol beim Kochen mit koncentrirter HCl zerfällt:

$$C_6H_5.N_2.C_6H_4.NH_2 + 4HCl = C_6H_5.NH_2 + NH_2.C_6H_4.NH_2 + Cl_4.$$

Das freiwerdende Chlor bewirkt sofort weitere Zersetzungen:

$$NH_2.C_6H_4.NH_2 + Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4.O_2 + 2NH_3 + 2HCl$$
$$C_6H_4.O_2 + HCl + Cl_2 = C_6H_3Cl(OH)_2 + Cl_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2 + HCl \quad \text{u. s. w.}$$

2. Bromwasserstoff. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Chlorwasserstoff, nur lagert er sich leichter als dieser an ungesättigte Verbindungen an. Auch mit Hydroxylderivaten scheint er sich leichter zu verbinden als HCl. So kann man durch Erhitzen von Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$ mit HBr Brompropionsäure $CH_3.CHBr.CO_2H$ darstellen, eine Reaktion, die bis jetzt mit HCl nicht ausgeführt ist (vrgl. KEKULÉ, *A.* 130, 14).

Auf Diazokörper wirkt HBr bei Siedehitze ein, was bei Salzsäure nicht stattfindet. $OH.N_2.C_6H_4.CO_2H + HBr = C_6H_4Br.CO_2H + N_2 + H_2O$. — Verhalten von HBr gegen Nitrokörper: s. Chlorwasserstoff (oben).

3. Jodwasserstoff. Vereinigt sich weit leichter als HCl oder HBr direkt mit ungesättigten Verbindungen.

Jodwasserstoff verbindet sich sehr leicht mit einatomigen Alkoholen, namentlich wenn man die Alkohole bei 0° mit Jodwasserstoffgas sättigt und dann erhitzt.

Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O_x$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure entsteht stets das Jodid eines sekundären Alkohols $C_nH_{2n+2}O$.

I. $C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 4J$
Glycerin — Isopropyljodid.

II. $C_4H_6(OH)_4 + 7HJ = C_4H_9J + 6J + 4H_2O$
Erythrit — Sekund. Butyljodid.

Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden Jodid, das Letztere wird aber, im Momente der Bildung, gleich weiter zerlegt, und nur das am CH haftende Jodatom wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:

I. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 3HJ = CH_2J.CHJ.CH_2J + 3H_2O$
Glycerin — Trijodhydrin.

II. $CH_2J.CHJ.CH_2J + 2HJ = CH_3.CHJ.CH_3 + 4J.$

Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das Jodatom der vorletzten Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 7HJ = CH_3.CH_2.CHJ.CH_3 + 6J + 4H_2O$
Erythrit — Sekund. Butyljodid.

$CH_2(OH).CH(OH).(CH)(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH + 11HJ$
Mannit
$= CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 + 10J + 6H_2O$
Sekund. Hexyljodid.

Statt der wässerigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer, ein Gemenge von Jodphosphor und Wasser anzuwenden.

Chlor- und Bromderivate setzen sich mit HJ um in Jodderivate und HCl, resp. HBr. Zusammengesetzte Aether werden durch HJ leicht gespalten unter Bildung von Alkyljodid (BERTHELOT, *Bl.* 7, 58). $C_2H_3O_2.C_2H_5$ (Essigäther) + HJ = $C_2H_4O_2$ (Essigsäure) + C_2H_5J (Aethyljodid). Sogar die einfachen und gemischten Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$, welche sich sehr indifferent verhalten, werden beim Einleiten von Jodwasserstoffgas (in niederer Temperatur) gespalten (SILVA, *J.* 1875, 250):

$$(C_2H_5)_2O + HJ = C_2H_5.OH + C_2H_5J$$
$$C_3H_7.O.CH_3 + HJ = CH_3J + C_3H_7.OH.$$

(Bei einem gemischten Aether verbindet sich das Jod mit dem kohlenstoffärmsten Alkoholradikal.)

Der Jodwasserstoff reducirt Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen, und zwar werden hierbei sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt:

$$C_6H_3(NO_2)_3O + 18HJ = C_6H_3(NH_2)_3O + 6H_2O + 18J.$$

Diazoverbindungen werden von HJ, schon in der Kälte, zerlegt:

$$C_6H_5.N_2.OH + HJ = C_6H_5J + N_2 + H_2O.$$

Durch Jodwasserstoffsäure wird den Körpern, welche Hydroxyl enthalten, direkt der Sauerstoff des Hydroxyls entzogen. Die Reaktion beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann weiter gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:

$$\text{I. } CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O$$
Glykolsäure — Jodessigsäure
$$\text{II. } CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + 2J.$$

Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasserstoffsäure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wirkung des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. Das frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer und derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

Durch Jodwasserstoff kann eine direkte Anlagerung von Wasserstoff bewirkt werden. Unter Anwendung eines grofsen Ueberschusses (80—100 Thle. auf 1 Thl. Substanz) an höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14°; 10 ccm dieser Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur (275—280°) hat BERTHELOT (*Bl.* 10, 436) nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliefslich in Kohlenwasserstoffe übergeführt (*Bl.* 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gleiche gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:

$$C_6H_6 + 6HJ = C_6H_{12} + J_6.$$

Die Jodwasserstoffsäure wird dadurch zu einem allgemeinen Mittel, um von einem Körper mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen zu einem Kohlenwasserstoff mit gleichviel Kohlenstoffatomen überzugehen.

4. Unterchlorige Säure. Die unterchlorige Säure lagert sich direkt an ungesättigte Körper an (CARIUS, *A.* 126, 195). $C_2H_4 + HClO = CH_2Cl.CH_2(OH)$. Hierbei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNIKOW, *Ж.* 8, 23):

$$CH_3.CH:CH_2 + ClOH = CH_3.CH(OH).CH_2Cl.$$

Doch findet auch das Entgegengesetzte statt:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + ClOH = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$$

und HENRY (*B.* 9, 1033) glaubt daher den Satz aufstellen zu können: die Gruppe — $CH:CH_2$ verbindet sich mit HClO zu — $CHCl.CH_2(OH)$.

Zur Darstellung von unterchloriger Säure füllt man Flaschen von einem Liter Inhalt mit luftfreiem Chlorgase und setzt dann jeder Flasche, im Dunkeln, 15 g vorher auf 300° erhitzt gewesenes, und mit wenig Wasser angerührtes, gelbes Quecksilberoxyd hinzu. Die Flaschen werden mit gläsernen Stöpseln verschlossen und geschüttelt, nach 1/4 Stunde ist die Reaktion beendet, und man benutzt direkt die 2—3 % HClO haltende Lösung (CARIUS).

Eine Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt worden, dass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

5. Jodsäure. Dient beim Jodiren von organischen Verbindungen als Mittel, den gleichzeitig entstandenen Jodwasserstoff zu zerstören (S. 99).

6. Salpetrige Säure. Dient als specifisches Reagenz zur Zerlegung von Amidokörpern. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Körper, welche die NH_2-Gruppe enthalten, werden (in wässriger Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die NH_2-Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$C_2H_5.NH_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + NH_3.$$

Das frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stickstoff und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:

$$C_2H_5.OH + NHO_2 = C_2H_5.NO_2 \text{ (Salpetrigäther) } + H_2O.$$

Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als bei ihnen, unter gewissen Umständen, die salpetrige Säure substituirend einwirkt. Lässt man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines (aromatischen) Amidokörpers einwirken, so entsteht ein Diazoamidoderivat (GRIESS):

$$2C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5.N:N.NH(C_6H_5) + 2H_2O.$$

Leitet man salpetrige Säure über das, in Wasser vertheilte, salpetersaure Salz eines Amidokörpers, so entsteht ein Diazoderivat (GRIESS):

$$C_6H_5.NH_2.NHO_3 + HNO_2 = C_6H_5.N:N.NO_3 + 2H_2O.$$

Auf tertiäre Amine NR_3 (z. B. Trimethylamin $N(CH_3)_3$) ist salpetrige Säure ohne Einwirkung (HEINTZ, *A.* 138, 300).

Mit Imidkörpern (NH-Imid) NR_2H (d. h. solchen, welche nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure zu Nitrosokörpern: $NHR_2 + HNO_2 = N(NO)R_2 + H_2O$.

Die Nitrosokörper [z. B. $(C_2H_5)_2N(NO)$ — Nitrosodiäthylamin] lassen sich nur aus Imiden von basischem Charakter darstellen (BAEYER, *B.* 2, 682): Succinimid $C_4H_4O_2.NH$ und Benzanilid $C_7H_5O.NH(C_6H_5)$, Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine Nitrosoderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper entstanden, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine $R_2.N.(NH_2)$ über (E. FISCHER, *A.* 190, 147).

Salpetrige Säure verbindet sich auch mit solchen organischen Verbindungen, welche die Gruppe $x.CH_2.y$ enthalten, wo x und y negative Radikale bedeuten. Hierbei entstehen aber Isonitrosoverbindungen (Oximidoverbindungen), d. h. solche, welche nicht die Gruppe $=CH(NO)$ enthalten, sondern $=C:N.OH$. So liefert Malonsäure:

$$CH_2(CO_2H)_2 + HNO_2 = OH.N:C(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Solche Isonitrosoverbindungen werden auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin gebildet. $(OH)_2.C(CO_2H)_2 + NH_2.OH = OH.N:C(CO_2H)_2 + 2H_2O$. Auch mit organischen Verbindungen vom Typus $\vdots CH$ verbindet sich salpetrige Säure. Ist dabei die Gruppe CH mit einem leicht verdrängbaren Radikal (etwa CO_2H) verbunden, so entsteht ebenfalls eine Isonitrosoverbindung:

$$CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + NHO_2 = CO_2 + C_2H_5(OH) + CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$$
Methylacetessigsäureäthylester.

Ist aber mit der Gruppe CH kein leicht verdrängbares Radikal verbunden, so entstehen wahre Nitrosokörper: $(CH_3)_2.CH(NO_2) + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + H_2O$. — $C_6H_5.NH(CH_3) + HNO_2 = C_6H_5.N(NO)(CH_3) + H_2O$ (V. MEYER, *B.* 15, 3067; 16, 610).

Sehr leicht lassen sich Nitrosoketone $C_nH_m.CO.Cn_1Cm_1(NO)$ darstellen, in denen aber nicht die Gegenwart von NO anzunehmen ist. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester entsteht ein Nitrosoderivat: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CO_2.C_2H_5$ [oder $CH_3.CO.C(:N.OH).CO_2.C_2H_5$] $+ H_2O$. Aus Methylacetessigester entsteht aber keine homologe Verbindung $CH_3.CO.C(CH_3)(NO).CO_2.C_2H_5$, weil eben die salpetrige Säure zwei Atome Wasserstoff zu verdrängen scheint. Es erfolgt also Zerfall des Moleküls, und man erhält ein Nitrosoketon $CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$ (s. oben). Auf Dimethylacetessigester $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ ist salpetrige Säure ohne alle Wirkung.

Aus Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ und salpetriger Säure resultirt ein Nitrosobenzylaceton $CH_3.CO.CH(C_7H_7)(NO)$, das aber verschieden ist von der Verbindung, die man aus Nitrosoaceton $CH_3.CO.CH_2(NO)$ durch Einführen von Benzyl erhält und ebenfalls $CH_3.CO.CH(C_7H_7)(NO)$ zusammengesetzt ist. Dieser Widerspruch lässt sich nur lösen, wenn man annimmt, dass aus Benzylacetessigester die Verbindung $CH_3.CO.C(C_7H_7):N.OH$ resultirt. Das Nitrosoaceton ist dann $CH_3.CO.CH:N.OH$,

und behandelt man dasselbe mit Natron und dann mit Benzylchlorid, so erhält man ein isomeres Nitrosobenzylaceton. $CH_3.CO.CH:N.OH + NaOH + C_7H_7Cl = CH_3.CO.CH:N.ONa + C_7H_7Cl + H_2O = CH_3.CO.CH:N.OC_7H_7 + NaCl + H_2O$.

Die Isonitrosokörper (Oximidoverbindungen) verbinden sich mit Basen und lösen sich in Alkalien. Man kann diese Eigenschaft auch durch die Gegenwart von Hydroxyl in denselben erklären. Allein in einem Körper $R_2C:N.OH = R_2CH.NO$ kann die Vertretbarkeit des Wasserstoffes auch durch die Nachbarschaft des negativen Radikals NO veranlasst sein.

Diejenigen Isonitrososäuren, welche die Gruppe NOH in der α-Stellung enthalten, gehen durch Reduktion, in Amidoverbindungen über. $OH.N:C(CO_2H)_2 + H_4 = NH_2.CH(CO_2H)_2 + H_2O$. Befindet sich aber die Gruppe NOH in einer Verbindung $C_nH_m.CO.C(N.OH)$ . . . , so wird durch die Reduktion ein „Ketin“ gebildet. Aus $CH_3.CO.CH(N.OH)$ entsteht Ketin $C_6H_8N_2$. (Dergleichen Nitrosoverbindungen lösen sich in Natronlauge mit gelber Farbe. Nitrosoverbindungen von anderer Konstitution lösen sich in Natronlauge farblos auf.) Isonitrosoverbindungen, welche weder CO noch CO_2H enthalten, und in denen die Gruppe N.OH sich nicht in α-Stellung befindet, sind keiner glatten Reduktion fähig (CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 819).

Mit Phenol C_6H_6O und Oxyphenolen $C_6H_6O_2$ verbindet sich (wässerige) salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die NO-Gruppe im Kern enthalten ist: Nitrosophenol $C_6H_4(NO)(OH)$. Diese Nitrosophenole sind intermediäre Produkte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch Oxydation in Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitrophenol, Amidophenol. Nitrosophenole entstehen auch aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin (s. S. 106).

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen STENHOUSE und GROVES (*A.* 188, 354) eine Lösung von N_2O_3 in koncentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure [spec. Gew. = 1,31] werden mit As_2O_3 erwärmt und die Gase in 250 g H_2SO_4 aufgefangen. Man wägt die Nitritlösung und setzt soviel H_2SO_4 hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle. N_2O_3 enthalten sind).

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ und Orcin $C_7H_6(OH)_2$ mit salpetriger Säure zu komplicirten Azoverbindungen.

Reaktion auf Nitrosokörper. Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und giebt wenig koncentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt, auf Zusatz von Wasser und Kalilauge, eine intensive blaue Farbe an (LIEBERMANN, *B.* 7, 248; BAEYER, *B.* 7, 966). Die Reaktion gelingt nur bei Nitrosoderivaten der aromatischen Reihe; sie bleibt aus bei Nitrosokörpern der Fettreihe, mit Ausnahme der Nitrosamine (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1529).

7. Salpetersäure. Die Salpetersäure eignet sich hauptsächlich in *verdünntem* Zustande (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und 2 Vol. Wasser) zu Oxydationen, bei denen keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen erfolgen soll. Die koncentrirte Säure wirkt auf (aromatische) Substanzen nitrirend ein, und den Körpern der Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von CO_2 oder Oxalsäure.

Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydirend ein, wie Chromsäure. p-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt, giebt aber beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Toluylsäure $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ (BEILSTEIN, *A.* 133, 40; 137, 302). Auch gelang es Substanzen der Orthoreihe zu oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

Koncentrirte Salpetersäure oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe (Zuckerarten, Kohlehydrate u. s. w.) unter Bildung von Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Eine glatte Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Schwefel enthalten. Merkaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren übergeführt und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in sechswerthigen über:

$$\underset{\text{Merkaptan}}{CH_3.CH_2.\overset{II}{S}H} + O_3 = \underset{\text{Aethylsulfonsäure}}{CH_3.CH_2.\overset{VI}{S}O_2(OH)}$$

$$\underset{\text{Aethylsulfid}}{(C_2H_5)_2\overset{II}{S}} + O_2 = \underset{\text{Diäthylsulfon.}}{(C_2H_5)_2\overset{VI}{S}O_2}$$

Die Sulfide R_2S werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt: $R_2\overset{IV}{S}O$.

Körper mit stark negativen Elementen, z. B. Chloral, werden übrigens von koncentrirter Salpetersäure glatt oxydirt:

$$CCl_3.CHO + HNO_3 = CCl_3.CHO_2 + HNO_2.$$

Nitrokörper der aromatischen Reihe. Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromatischen Reihe, durch Salpetersäure, in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasserstoffärmer, im Verhältniss zum Kohlenstoff, die Substanz ist, um so leicher wird sie nitrirt. Während Benzol C_6H_6 (der Reihe C_nH_{2n-6} angehörig) von rauchender Salpetersäure selbst beim Kochen nur in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ übergeführt wird, giebt Naphtalin $C_{10}H_8$ (aus der Reihe C_nH_{2n-12}), unter diesen Umständen, Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Wie es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitrirt als die niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche, in der Kälte, Toluol $C_6H_5.CH_3$ nur in Nitrotoluol $C_6H_4(NO_2).CH_3$ umwandelt, erzeugt, unter denselben Verhältnissen, aus Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ viel Dinitroxylol $C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. So grofs ist die Fähigkeit der aromatischen Körper, Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, wie Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, zunächst nur nitrirt werden.

Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe NO_2, erfolgt stets im Kern, niemals in der Seitenkette.

Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Salpetersäure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach darin, den zu nitrirenden Körper in koncentrirter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöthigenfalls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in Wasser meist schwer löslich und fallen, auf Zusatz von Wasser, aus der salpetersauren Lösung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körperklassen (Phenole, Oxysäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofort ein Di- oder Trinitroderivat liefert. (Phenol C_6H_6O entzündet sich beim Uebergiefsen mit rauchender Salpetersäure). In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäure an, oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig oder Alkohol und giebt die theoretische Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitrirenden Substanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt sie in ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1—2 Thln.) koncentrirter (resp. rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Salpeter-Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefelsäure hat hierbei den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitrirung wird, für jede eintretende Nitrogruppe, ein Molekül Wasser ausgeschieden:

$$C_7H_8 + HNO_3 = C_7H_7(NO_2) + H_2O; \quad C_7H_8 + 3\,HNO_3 = C_7H_5(NO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Durch dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der Salpetersäure abgeschwächt. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich. Die Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure, trotzdem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsänre doch die Wirkungsweise der ersteren Säure. BERTHELOT (*Bl.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus dem Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung desselben Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol C_6H_6 entwickelt bei der Bildung von Nitrobenzol 36,6 Calor. bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als 14,4 Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrirten Produkte besteht darin, dass man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetst werden, weil sonst eine Verbrennung der Substanz erfolgt. (CARIUS' Methode zur Bestimmung der Haloïde etc. in organischen Substanzen).

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitrogruppen zu ersetzen.

Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reihe lassen sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chloriren u. s. w. eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hülfsmittels (Zusatz von Jod oder Antimonchlorür).

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörper (z. B. Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur (190—230°) angegriffen. Es erfolgt Reduktion und Substitution (s. S. 108). $C_6H_5.NO_2 + 6\,HBr = C_6H_5.NH_2 + 2\,H_2O + 6\,Br$; — $C_6H_5.NH_2 + Br_6 = C_6H_2Br_3.NH_2 + 3\,HBr$ . . . .

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind gelb oder röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren zuweilen unzersetzt oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls sieden

die Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substitutionsprodukte. Dinitroderivate sind weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher nitrirten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$, leicht kenntlich am heftigen Geruch.

Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine direkte (totale oder theilweise) Entziehung des Sauerstoffs aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam bewirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge. Zuweilen bewirkt aber das Kali einen Austausch der Nitrogruppen. So entsteht beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit wässeriger Natronlauge o-Nitrophenol. $C_6H_4(NO_2)_2 + 2NaHO = C_6H_4(NO_2).ONa + NaNO_2 + H_2O$. Alkoholisches Kali wirkt sogar, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein und erzeugt Nitrophenoläthyläther. $C_6H_4(NO_2)_2 + KOH + C_2H_6O = C_6H_4(NO_2).OC_2H_5 + KNO_2 + H_2O$ (LOBRY, *B.* 2, 237). In ähnlicher Weise verhält sich das Nitril der o-Nitrosalicyläthyläthersäure gegen Kali und Alkohole:

$$C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN + KHO + CH_3.OH = C_2H_5O.C_6H_3(OCH_3).CN + KNO_2 + H_2O.$$

Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Die Reaktion wurde zuerst von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium ausgeführt:

$$C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O + 3S.$$

Meist wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper wirkt es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido (NH_2) reducirt.

Auf Nitrokörper, welche aufserdem Haloïde (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, wirkt der Schwefelwasserstoff nur dann reducirend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben dem Haloïd gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloïds gegen den Rest HS ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 76):

$$\underset{\text{Chlor-m-Dinitrobenzol}}{C_6H_2Cl(NO_2)H(NO_2)} + H_2S = \underset{\text{Dinitrothiophenol}}{C_6H_2(SH)(NO_2)H(NO_2)} + HCl$$

$$\underset{\text{s-Nitro-m-Dichlorbenzol}}{C_6H(NO_2)HClHCl} + 3H_2S = \underset{\text{(s)-m-Dichloranilin.}}{C_6H(NH_2)HClHCl} + 2H_2O + 3S$$

Freier Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper ein; erst bei Zusatz von etwas Ammoniak beginnt die Reaktion. MERZ und WEITH (*Z.* 1869, 242) haben gefunden, dass bei Gegenwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff reducirend wirkt.

Das eleganteste Reduktionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und koncentrirter Salzsäure oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, *B.* 11, 35). Wie BEILSTEIN (*A.* 130, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämmtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure nicht löslich ist, wohl aber ein Nitroamidokörper, auf welchen dann das Gemenge von Zinn und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst (etwa in Alkohol), so gelingt es, unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die Reduktion auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper zu erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1866, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt bei der Reduktion mit Zinnchlorür eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird (aus der stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten Flüssigkeit) durch H_2S ausgefällt. — Die Reduktion mit Zinnchlorür ist besonders in jenen Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt, in Gegenwart von NH_3, unbeständig ist (Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von BÉCHAMP (*A. ch.* [3], 42, 186) empfohlene Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; es reducirt ebenfalls alle Nitrogruppen. Dasselbe gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosphor verwendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor (PJ_3) und Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate reducirend ein. Soweit die bis jetzt gesammelten Erfahrungen erkennen lassen (siehe Di- und Trinitrophenol) ersetzt das Cyankalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ reducirt das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$.

Nitrokörper der Fettreihe. In der Fettreihe werden Nitrokörper nicht so allgemein mit Salpetersäure dargestellt wie in der aromatischen Reihe. Meist dienen dazu Nitrite (KNO_2, $AgNO_2$), welche man auf Brom- oder Jodderivate einwirken lässt. $CH_3.J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$. Doch erhält man aus Alkohol, HNO_3 und Quecksilber das Knallquecksilber. Aus Amylen C_5H_{10} und rauchender Salpetersäure entsteht $C_5H_{10}(NO_2)_2$; aus Trimethylcarbinol $(CH_3)_3.C.OH$ und Salpetersäure wird Nitrobutylen $C_4H_7(NO_2)$ gebildet. Die Ketone $C_nH_{2n}O$ liefern mit koncentrirter Salpetersäure Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} unterscheiden sich von den isomeren Salpetrigsäureestern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend höheren Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amidoderivate (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, geben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, beide Stickstoffatome als Hydroxylamin NH_3O aus. (V. Meyer, *B.* 9, 701). $(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + 8H = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O$.

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei, als bei der Bildung von Salpetersäureestern und selbst von Salpetersäuresalzen (wie KNO_3) (Berthelot, *A. ch.* [5], 9, 316).

Bei der Bildung von

Nitrobenzol	$C_6H_5.NO_2$	werden 36,6	Calor.
Salpeteräther	$C_2H_5.NO_3$	„ 6,2	„
Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_3)_3$	„ 14,7	„

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässerigen) Alkalien nicht angegriffen werden, Salpeteräther $C_2H_5.O.NO_2$ aber leicht davon verseift wird (Berthelot, *Bl.* 28, 533).

Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern (der aromatischen Reihe): Limpricht, *B.* 11, 35, 40.

a) Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm-Fläschchen mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in koncentrirter HCl gelöst und die Lösung, nach dem Zusatz von 50 ccm koncentrirter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt) einige Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mit Weinsäurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) versetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hat und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung (12,7 g Jod in Jodkalium zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titrirt.

b) Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen von 8 mm Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13—15 mm weites und 20 cm langes Rohr eingeführt. Man giebt 10 ccm titrirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das äufsere Rohr zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in das 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm zur Analyse heraus.

Spindler (*A.* 224, 289) erhielt beim Bestimmen der Nitrogruppe mit $SnCl_2$ wenig übereinstimmende Resultate. Dieselben erweisen sich abhängig von der Menge der angewandten Soda und Seignettesalzes. Spindler erhielt bessere Resultate als er die Normallösung nicht durch Auflösen von Zinn bereitete, sondern durch Auflösen von krystallisirtem Zinnchlorür in nicht zu wenig Salzsäure.

8. Schweflige Säure. Wirkt nur auf wenige Körper reducirend ein: Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ geht in Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$ über, — Chinon $C_6H_4O_2$ in Hydrochinon $C_6H_6O_2$.

9. Schwefelsäure. Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure vergleiche man das S. 107 Gesagte. Bei der Zerlegung von Glukosiden, Amiden u. s. w. durch verdünnte H_2SO_4 wird stets Wasser aufgenommen. Bisweilen bewirkt aber die verdünnte Schwefelsäure Spaltungen, ohne dafs gleichzeitig Wasser in Reaktion tritt. So zerfällt z. B. die Milchsäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Aldehyd und Ameisensäure:

$$CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO.OH.$$

Die gewöhnliche koncentrirte Schwefelsäure (Vitriolöl) wirkt — im Ueberschuss in der Hitze angewandt — auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern primäre Alkohole Aetherschwefelsäuren:

$$\underset{\text{Holzgeist}}{CH_3.OH} + H_2SO_4 = \underset{\text{Methylschwefelsäure.}}{CH_3.HSO_4} + H_2O.$$

Auch anderen Körpern entzieht Vitriolöl Wasser. So entsteht aus Aceton $CH_3.CO.CH_3$ und Vitriolöl Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$; Kohlenoxyd CO aus Ameisensäure (oder Blausäure) und H_2SO_4. Dass Vitriolöl Kondensationen, unter Wasserentziehung, bewirkt, ist bereits S. 90 u. 91 angeführt worden (Bildung von Diphenylmethan $CH_2(C_6H_5)_2$ aus Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$, Benzol und H_2SO_4; Bildung von α-Diphenyläthan $CH_3.CH(C_6H_5)_2$ aus Aldehyd $CH_3.CHO$, Benzol C_6H_6 und H_2SO_4).

Koncentrirte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene $C_{10}H_{16}$ ...) und auf Aldehyde (auch gesättigte) polymerisirend ein: C_4H_8 geht in C_8H_{16}, $C_{12}H_{24}$ über etc. Oft ist es genügend, die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen. Die koncentrirte Schwefelsäure verbindet sich übrigens auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Leitet man z. B. Aethylen in erhitztes Vitriolöl, so entsteht Aethylschwefelsäure und aus dieser, durch Kochen mit Wasser, Alkohol. $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ und $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$.

Die Spaltung von Senfölen durch Vitriolöl, wobei COS und Alkoholbasen entstehen, ist eigentlich nur ein specieller Fall des allgemeinen Verhaltens der Säureimide gegen Mineralsäuren:

$$C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CSO.$$

Auch die Spaltung der, mit den Senfölen isomeren, Alkylrhodanide durch Vitriolöl, wobei der Stickstoff als NH_3 entweicht, kann unter denselben Gesichtspunkt gebracht werden:

$$\text{I. } C_2H_5.S.CN + 2H_2O = NH_3 + C_2H_5S.CO.OH \text{ und}$$
$$\text{II. } 2C_2H_5S.CO.OH = (C_2H_5S)_2.CO + H_2O + CO_2.$$

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Chloriden gegen koncentrirte Schwefelsäure (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Cloride mit koncentrirter H_2SO_4 entweicht Salzsäure; destillirt man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Chlor:

$C_3H_5Cl + H_2SO_4 = C_3H_5.HSO_4 + HCl$ und $C_3H_5.HSO_4 + H_2O = C_3H_6O + H_2SO_4$
Allylchlorid — Propylenoxyd

$C_2H_3OCl + H_2SO_4 = C_2H_3O.HSO_4 + HCl$ und $C_2H_3O.HSO_4 + H_2O = C_2H_4O_2 + H_2SO_4$
Acetylchlorid — Essigsäure.

Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch, wenn zwei Chloratome neben einander liegen:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2H_2SO_4 = C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(HSO_4)_2 + H_2O = C_6H_5.CHO + 2H_2SO_4.$$

Auf Chloressigsäure $CH_2Cl.CO_2H$ ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:

$$C_6H_4Cl.CH_3 + H_2SO_4 = (SO_3H).C_6H_3Cl.CH_3 + H_2O.$$

Auf Sulfhydrate wirkt koncentrirte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Disulfide:

$2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$
Thiophenol — Phenyldisulfid.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen organischen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine Sulfonsäure:

$$CH_3.OH + SO_3 = (SO_3H).CH_2.OH$$
$$CH_3.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.CO_2H.$$

In niederer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine Monosulfonsäure, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen Di- und sogar Trisulfonsäuren. Trisulfonsäuren bilden sich besonders leicht, wenn ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und P_2O_5 benutzt wird.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschliefslich im Kern:

$C_6H_5.CH_3 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_4.CH_3$ $\quad$ $C_6H_4(CH_3)_2 + SO_3 = (SO_3H).C_6H_3(CH_3)_2$

Die Anlagerung der SO_3-Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur selten gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, rauchende Schwefelsäure anzuwenden:

$$C_6H_5.OH + H_2S_2O_7 = (SO_3H).C_6H_4(OH) + H_2SO_4.$$

Für die Zwecke der Technik kann, statt der rauchenden Schwefelsäure, Natriumpyrosulfat $Na_2S_2O_7$ allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (GIRARD, *Bl.* 25, 333).

Auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} wirkt SO_3 sehr schwer ein. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe verbinden sich sehr lebhaft mit SO_3 (und sogar mit H_2SO_4). Bei der Vereinigung mit Alkoholen und Säuren (der Fettreihe) lagert sich SO_3 neben das hydroxylhaltige Kohlenstoffatom an. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = SO_3H.CH_2.CH_2.OH$. — $CH_3.CH_2.CO_2H + SO_3 = CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$. Die Basen der Fettreihe lagern Schwefelsäureanhydrid an das Stickstoffatom und nicht an das Kohlenstoffatom an (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1264). $C_2H_5.NH_2 + SO_3 = NH(C_2H_5).SO_2.OH$.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserstoffärmeren (Naphtalin $C_{10}H_8$ . .), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:

$$\underset{\text{Phenol}}{C_6H_5(OH)} + H_2SO_4 = \underset{\text{Phenolsulfonsäure.}}{(SO_3H).C_6H_4(OH)} + H_2O$$

(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO_3 Sulfonsäuren).

Mit Schwefelsäureanhydrid liefern die aromatischen Kohlenwasserstoffe Sulfone:

$$2C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_2.C_6H_5 + H_2O.$$

Sulfonsäuren werden aufserdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulfhydrate mit Salpetersäure:

$$\underset{\text{Merkaptan}}{C_2H_5.SH} + 3O = \underset{\text{Aethylsulfonsäure.}}{C_2H_5.SO_3H}$$

2. Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalidisulfitlösung (STRECKER, *A.* 148, 90):

$$\underset{\text{Aethyljodid}}{C_2H_5J} + K_2SO_3 = \underset{\text{Aethylsulfonsaures Kalium}}{C_2H_5.SO_3K} + KJ$$

$$\underset{\text{Chloressigsäure}}{ClCH_2.CO_2H} + K_2SO_3 = \underset{\text{Essigschwefelsaures Kalium.}}{KSO_3.CH_2.CO_2H} + KCl$$

Praktisch ist es, die Reaktion mit Ammoniumsulfit auszuführen (HEMILIAN, *A.* 168, 145), weil dann das Nebenprodukt (NH_4Cl) leicht durch Kochen mit Bleiglätte weggeschafft werden kann.

In der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn die Haloïde sich in der Seitenkette befinden:

$$\underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5.CH_2Cl} + K_2SO_3 = \underset{\text{Benzylsulfonsäure.}}{C_6H_5.CH_2.SO_3K} + KCl$$

Die Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure unverändert bleiben und nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Sulfonrest SO_3H gegen HO austauschen:

$$C_6H_5.SO_3K + KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3.$$

Die Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit $BaCl_2$ oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. Um der Sulfongruppe SO_3H allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch Behandeln mit PCl_5) in Chloride über und kocht dann Letztere mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure:

$$C_6H_5.SO_3H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + POCl_3 \text{ und}$$
$$C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5.SH + HCl + 2H_2O.$$

Behandelt man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen Salze der Sulfinsäuren:

$$C_6H_5.SO_2Cl + 2Na = C_6H_5.SO_2Na + NaCl.$$

Die Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt sich auch in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von Salpetersäure leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydraten.

Lässt man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein thiosulfonsaures Salz:

$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.SK + KCl.$$

Die Thiosulfonsäuren $R.SO_2.SH$ sind wenig beständig.

10. Phosphorsäureanhydrid. Dient ganz besonders dazu, organischen Verbindungen oder Gemischen von Körpern, die Elemente des Wassers zu entziehen (vrgl. S. 84). Es wirkt, in dieser Hinsicht, kräftiger als Vitriolöl, ohne dabei, wie dieses, Nebenreaktionen zu veranlassen. Es ist daher ein ganz vorzügliches Mittel um aus Alkoholen Kohlenwasserstoffe darzustellen. Man benutzt es ferner, um aus Säureamiden Säurenitrile darzustellen. Es wird aber auch verwendet, um aus alkylirten Harnstoffen, Thioharnstoffen und Carbaminsäureestern Alkylcarbimide und Senföle darzustellen. Hierbei spaltet das Phosphorsäureanhydrid NH_3, eine Base oder einen Alkohol ab:

$$CO(NH.C_6H_5)_2 = CO.NC_6H_5 + NH_2.C_6H_5 \qquad NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CS.NC_6H_5 + NH_3$$
$$NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5 = CO.N.C_7H_7 + C_2H_5.OH.$$

Kondensationen von organischen Verbindungen, unter Abscheidung von Wasser, durch Vermittelung von P_2O_5 s. S. 91.

11. Chromsäure. Ein Oxydationsmittel von allgemeinster Anwendbarkeit. Es dient zur Oxydation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkoholen, von Ketonen aus sekundären Alkoholen), Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Darstellung der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Homologen des Benzols, Darstellung von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid und Essigsäure. Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureanhydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4.

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres oder schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu reguliren. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man mehr (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Dichromates erforderlich ist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwassserstoffen C_nH_{2n-6} hat sich als am zweckmäfsigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle. $K_2Cr_2O_7$ und 55 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (BEILSTEIN, *A.* 133, 41).

POPOW zeigte, dass sich die Konstitution der Ketone aus ihrem Verhalten gegen Chromsäuremischung erschliessen lässt, und dass man auch die Struktur der Säuren ermitteln kann, wenn man sie in Ketone überführt und dann letztere oxydirt. Als Oxydationsmischung empfiehlt er: 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4, 10 Thle. H_2O (*A.* 161, 291).

CHAPMANN versuchte, die Konstitution von Säuren und anderen Verbindungen durch partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösungen mit 3, 5, 8 % $K_2Cr_2O_7$ (*J.* 1866, 278; *Z.* 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in Eisessig und trägt Chromsäureanhydrid ein (FRITZSCHE, *J.* 1868, 407; vrgl. GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 285).

12. Kohlensäure. Direkte Einführungen von CO_2 in organische Verbindungen: 1. Bildung von Natriumacetat aus Natriummethyl und CO_2; 2. Bildung von Salicylsäure aus Phenol, Natron und CO_2 s. S. 86; 3. Bildung von Benzoësäure aus Brombenzol, Natrium und CO_2 s. S. 87.

13. Blausäure. Das Verhalten der Blausäure und der Cyanide gegen organische Verbindungen ist im speciellen Theil beschrieben.

VI. Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide.

1. Fluorbor. Wandelt Campher $C_{10}H_{16}O$ in Cymol $C_{10}H_{14}$ um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (LANDOLPH, *B.* 12, 1578).

2. Chlorjod. Verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern. $CH_2:CH_2 + ClJ = CH_2Cl.CH_2J$. Dabei tritt aber zuweilen gleich eine weitere Zersetzung ein. $CH_2Cl.CH_2J + ClJ = CH_2Cl.CH_2Cl + J_2$. Es gelingt, in diesem Falle, nur dann eine Addition von ClJ zu bewirken, wenn sich dieses in wässeriger Lösung befindet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper vorzugsweise chlorirend ein. $CH_3.CO_2H + ClJ = CH_2Cl.CO_2H + HJ$. Anwendung des Chlorjods beim Chloriren s. S. 97.

3. Stickstoffoxychlorid (Nitrosylchlorid) NOCl. Verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern, z. B. mit Amylen zu $C_5H_{10}.NOCl$; mit einigen Terpenen $C_{10}H_{16}$ zu

$C_{10}H_{16}.NOCl$. Mit Quecksilberphenyl entsteht Nitrosobenzol. $Hg(C_6H_5)_2 + NOCl = C_6H_5.HgCl + C_6H_5.NO$.

4. Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt auf organische Säuren dem PCl_5 (oder $SO_2.Cl_2$) analog ein, d. h. es liefert Säurechloride. $C_4H_7O.OH + SOCl_2 = C_4H_7O.Cl + SO_2 + HCl$. Mit Alkohol liefert es Schwefligsäureester. Auf Metallradikale wirkt es wie freies Chlor (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 1626). $Hg(C_6H_5)_2 + SOCl_2 = C_6H_5HgCl + \cdots$

5. Sulfuryloxychlorid $SO_3HCl = OH.SO_2.Cl$. Zur Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, rauchende Schwefelsäure (mit 38—39 % SO_3) und destillirt. Siedepunkt von SO_3HCl: 152° (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2058).

Verbindet sich mit primären Alkoholen, in der Kälte, und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht hierbei in HSO_4 über (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 1):

$$C_2H_5(OH) + SO_3HCl = C_2H_5(HSO_4) + HCl$$
$$C_2H_4(OH)_2 + 2SO_3HCl = C_2H_4(HSO_4)_2 + 2HCl$$
$$C_6H_8(OH)_6 + 6SO_3HCl = C_6H_8(HSO_4)_6 + 6HCl.$$

Auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie Schwefelsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (ARMSTRONG, *B.* 4, 356):

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + SO_3HCl = \underset{\text{Naphtalinsulfonsäure.}}{C_{10}H_7(SO_3H)} + HCl$$

Daneben entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2061), infolge einer sekundären Wirkung des Sulfuryloxychlorids auf die Sulfonsäuren (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 15, 1117). $C_6H_5.SO_3H + SO_3HCl = C_6H_5.SO_2Cl + H_2SO_4$.

6. Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 wirkt vorzugsweise chlorirend ein. Es erzeugt mit Benzol oder Phenol Chlorbenzol, resp. Chlorphenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). Aus Aceton entstehen Mono- und Dichloraceton (ALLIHN, *B.* 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). Im Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ wird durch jedes Molekül SO_2Cl_2 je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322):

$$C_6H_6O_2 + SO_2Cl_2 = C_6H_5ClO_2 + HCl + SO_2;$$
$$C_6H_6O_2 + 3SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl_3O_2 + 3HCl + 3SO_2.$$

Auf primäre Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ wirkt Sulfurylchlorid ein, unter Bildung von Aetherschwefelsäurechloriden:

$$C_2H_5(OH) + SO_2Cl_2 = C_2H_5O.SO_2.Cl + HCl.$$

7. Phosphortrichlorid. PCl_3 verhält sich gegen Hydroxylderivate dem PCl_5 ähnlich:

$$3C_2H_5(OH) + PCl_3 = 3C_2H_5.Cl + H_3PO_3.$$

Es kann besonders vortheilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:

$$3C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3C_2H_3OCl + PH_3O_3.$$

1 Mol. PCl_3 liefert also 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol. PCl_5 nur 1 Mol. Säurechlorid erzeugt.

8. Phosphorpentachlorid PCl_5 wird ganz allgemein benutzt, um Hydroxyl gegen Chlor auszutauschen:

$$\underset{\text{Weingeist}}{C_2H_5.OH} + PCl_5 = \underset{\text{Aethylchlorid}}{C_2H_5Cl} + HCl + POCl_3$$

$$\underset{\text{Glykol}}{C_2H_4(OH)_2} + 2PCl_5 = \underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4.Cl_2} + 2HCl + 2POCl_3$$

$$\underset{\text{Essigsäure}}{CH_3.CO.OH} + PCl_5 = \underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + HCl + POCl_3$$

$$\underset{\text{Glykolsäure}}{CH_2(OH).CO_2H} + 2PCl_5 = \underset{\text{Chloracetylchlorid.}}{CH_2Cl.COCl} + 2HCl + 2POCl_3$$

Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt PCl_5 gar nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ ist PCl_5, in der Kälte, ohne Wirkung. Anissäure verhält sich, gegen PCl_5, wie eine einbasische Säure:

$$\underset{\text{Anissäure}}{CH_3O.C_6H_4.COOH} + PCl_5 = \underset{\text{Anisylchlorid.}}{CH_3O.C_6H_4.COCl} + HCl + POCl_3$$

Anisol $C_6H_5.O.CH_3$ liefert bei der Einwirkung von PCl_5 ein Chlorsubstitutionsprodukt:

$$C_6H_5.OCH_3 + PCl_5 = C_6H_4ClO.CH_3 + HCl + PCl_3.$$

Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren, beim Behandeln mit überschüssigem PCl_5 in der Hitze, leicht SO_2; das Chlor der Gruppe SO_2Cl gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:

$$COCl.C_6H_4.SO_2Cl = SO_2 + COCl.C_6H_4Cl$$
Benzoësulfonsäurechlorid Chlorbenzoylchlorid.

MICHAELIS (*B.* 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:

$$C_6H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3 + Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2Cl_2 + PCl_3$$
Benzolsulfonchlorid

$$SO_2Cl_2 + PCl_3 = SOCl_2 + POCl_3.$$

Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid $SOCl_2$ (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 gebildet.

In Aldehyden und Ketonen ersetzt PCl_5 den Sauerstoff durch Chlor:

$$CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CCl_2 + PCl_3O \qquad (CH_3)_2CO + PCl_5 = (CH_3)_2CCl_2 + POCl_3$$
Aldehyd Aethylidenchlorid Aceton Acetonchlorid.

In höherer Temperatur zerfällt das Phosphorpentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:

$$C_6H_6 + PCl_5 = C_6H_5Cl + HCl + PCl_3.$$

PCl_5 wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um und bildet aus zweibasischen Säuren Anhydride:

$$C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4(CO)_2O + 2HCl + POCl_3.$$
$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl.$$

9. Phosphoroxychlorid $POCl_3$ erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:

$$3C_2H_5(OH) + POCl_3 = 3C_2H_5Cl + PH_3O_4.$$

Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-)Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:

$$2CH_3.CO.ONa + POCl_3 = 2CH_3.COCl + NaCl + NaPO_3.$$

In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:

$$3C_2H_3O_2Na + POCl_3 = 3C_2H_3O.Cl + Na_3PO_4,$$

weil bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine sekundäre Reaktion (GEUTHER, *A.* 123, 114):

$$2C_2H_3OCl + Na_3PO_4 = (C_2H_3O)_2O + 2NaCl + NaPO_3.$$

Es ist dies eine vortheilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von PCl_5. Man lässt nämlich das PCl_5 nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:

$$3CH_3.CO_2Na + PCl_5 = 3C_2H_3OCl + 2NaCl + NaPO_3.$$

Man erhält also von einem Molekül PCl_5 drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül $POCl_3$ (oder PCl_5) die doppelte Menge Salz an, so erhält man, statt der Chloride, Säureanhydride:

$$4CH_3.CO_2Na + POCl_3 = 2(CH_3.CO)_2O + 3NaCl + NaPO_3.$$

Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber im Momente des Freiwerdens auf die Salze ein und erzeugen Anhydride. Säureanhydride werden sehr häufig vermittelst $POCl_3$ dargestellt.

$POCl_3$ wirkt auch unter Umständen wasserentziehend.

10. Antimonchloride. Das Antimontrichlorid dient als Chlorüberträger beim Chloriren (s. S. 97). $SbCl_3$ wirkt, auf Kohlenwasserstoffe, wasserstoffentziehend (s. S. 106).

Antimonpentachlorid spaltet sich leicht, beim Erhitzen, in Chlor und Antimontrichlorid und wirkt dadurch chlorirend:

$$C_6H_5.CO_2H + SbCl_5 = C_6H_4Cl.CO_2H + HCl + SbCl_3.$$

11. Magnesiumchlorid. Anwendung zu Kondensationen unter Wasseraustritt s. S. 84.

12. Calciumchlorid. Ist wie das Chlorzink (aber weniger erfolgreich) zu Kondensationen, unter Wasseraustritt, benutzt worden. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak und $CaCl_2$: Anilin.

$$C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

13. Zinkchlorid. Dient zur Elimination von Wasser und wirkt vielfach wie Vitriolöl. So können durch $ZnCl_2$, aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$, die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} dargestellt werden, aus Säureamiden Nitrile u. s. w. Auch darin gleicht das Zinkchlorid dem Vitriolöl, dass es, wie dieses, Aldehyde und ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Terpene . . .) leicht polymerisirt.

Man verwendet Zinkchlorid vielfach bei Kondensationen unter Wasseraustritt (s. S. 84).

14. Quecksilberchlorid $HgCl_2$. Dient zur Umwandlung von Jodiden in Chlorid (S. 99). Es bewirkt ferner die Anlagerung von Wasser an Körper, welche die Gruppe $-C:CH$ enthalten (s. S. 85).

15. Aluminiumchlorid. Dient ganz allgemein als Vermittler bei Synthesen in der aromatischen Reihe. Es gestattet das direkte Anlagern von Sauerstoff, Schwefel, Aethylen u. s. w. an Benzol (s. S. 80). Es dient zur Synthese von Ketonen und Säurechloriden aus Kohlenwasserstoffen und gestattet die Einführung von verschiedenen Radikalen in die aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und S. 86 u. 88). Verbindet sich direkt mit zusammengesetzten Aethern.

16. Zinnchlorid $SnCl_4$. Ist bei Kondensationen als wasserentziehendes Mittel benutzt worden (s. S. 84). Wirkt auf Kohlenwasserstoffe wasserstoffentziehend (s. S. 106).

17. Chromylchlorid $CrO_2.Cl_2$. Chromylchlorid wirkt auf organische Substanzen sehr heftig ein; häufig unter Verkohlung und sogar Entzündung. Zweckmäfsig wird das Chromylchlorid mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein (CARSTANJEN, *B.* 2, 632). Benzol C_6H_6 geht damit in Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$ über, aus Naphtalin entsteht Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, aber Toluol C_7H_8 wird nur zu Benzoësäureanhydrid $(C_7H_5O)_2O$ oxydirt (C.). — Nach ÉTARD (*A. ch.* [5] 22, 218) wirkt CrO_2Cl_2 besonders leicht auf Kohlenwasserstoffe ein und zwar — bei vorsichtiger Einwirkung, in Gegenwart von viel CS_2 — unter Bildung von Additionsprodukten $C_nH_{2m}.2CrO_2Cl_2$, die aber, beim Erwärmen 2HCl verlieren und in $C_nH_{2m-2}.2CrO_2Cl$ übergehen. Am eingehendsten sind die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} (s. d.) untersucht; diese Verbindungen $C_nH_{2n-6}.2CrO_2Cl_2$ liefern, beim Behandeln mit Wasser, Aldehyde (resp. Chinone). Mit Terpentinöl und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} verbindet sich Chromylchlorid auch direkt und werden die Additionsprodukte ebenfalls von Wasser zerlegt, unter Bildung von Aldehyden oder Ketonen. Auf Phenole scheint CrO_2Cl_2 nur oxydirend einzuwirken; Benzoësäure wird davon nur sehr schwer angegriffen und beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entweicht Chlor.

18. Molybdänchlorid $MoCl_5$. Dient als Chlorüberträger bei Chlorirungen (s. S. 97).

19. Eisenchlorid $FeCl_3$. Dient in wässeriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es entzieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direkt Wasserstoff. Man benutzt es zur Darstellung von Chinonen aus den zugehörigen Hydrochinonen. $C_6H_4(OH)_2$ (Hydrochinon) $+ 2FeCl_3 = C_6H_4O_2$ (Chinon) $+ 2HCl + FeCl_2$. — Merkwürdig ist, dass es Phenolen [z. B. Thymol oder beiden Naphtolen $C_{10}H_7(OH)$] Wasserstoff aus dem Kern entzieht und dadurch Kondensationsprodukte $\left(\begin{matrix}C_{10}H_6(OH)\\ C_{10}H_6(OH)\end{matrix}\right)$ liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, deren wässerige Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung zeigen die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxysäuren, welche das Hydroxyl, im Verhältniss zur Carboxylgruppe, in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicylsäure (Orthooxybenzoësäure) $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die isomeren Para- und Metaoxybenzoësäure aber nicht. Ist in den obigen Oxysäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung.

Die wässrige Lösung der Hydrochloride der o-Diaminbasen und der o-Amidophenole (in denen OH und NH_2 benachbart gelagert sind), wird durch Eisenchlorid roth gefärbt (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 360).

In der Lösung von Sulfhydraten, d. h. Körpern, welche den Rest (SH) enthalten, bewirkt Eisenchlorid charakteristische Färbungen, ganz wie mit Rhodanmetallen oder Hyposulfiten. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung infolge einer Reduktion des Eisenchlorids. In den Lösungen der Mercaptane ($CH_3.SH$ . .), Thiophenole ($C_6H_5.SH$) und der Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung; mit Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$ oder Thiomilchsäure eine dunkel rothviolette. Sulfide [$(C_2H_5)_2S$, Dithioglykolsäure] und Disulfide geben mit Eisenchlorid keine Färbung (CLAESSON, *B.* 14, 412). — Eisenchlorid als Chlorüberträger s. S. 97.

20. Kupferchlorür Cu_2Cl_2. Kann benutzt werden um in aromatischen Amidokörpern die Amidogruppe gegen Chlor auszutauschen (s. Diazokörper) (SANDMEYER, *B.* 17, 1635). $C_6H_5.NH_2.HCl + HNO_2 = C_6H_5.N:N.Cl + 2H_2O$ und $C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$. Man kocht zu diesem Zweck das Diazochlorid mit salzsaurer Kupferchlorürlösung. Diese Lösung bereitet man durch Aufkochen einer Lösung von 25 Thln. krystallisirtem Kupfervitriol und 12 Thln. NaCl in 50 Thln. H_2O, Zusatz von 100 Thln. koncentrirter HCl und 13 Thln. Kupferdrehspänen. Man kocht, bis Entfärbung erfolgt und gießt dann so viel koncentrirte Salzsäure hinzu, dass die Lösung 203,6 Thle. beträgt.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Bromide und Jodide gegen $MgCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, TlCl, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_2$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ (vgl. unten). — Thalliumchlorür als Chlorüberträger s. S. 97. — Chlorsilber dient zum Umwandeln von Jodiden oder Bromiden in Chloride (S. 99).

21. Kupferbromid. Wird benutzt zur Umwandlung von Jodiden in Bromide (s. S. 99).

22. Aluminiumbromid. Ist zur Umwandlung von Chloriden in Bromide benutzt worden (s. S. 99). In Gegenwart von $AlBr_3$ lassen sich manche organische Verbindungen viel leichter bromiren, als ohne diesen Zusatz. $AlBr_3$ wandelt Normalpropylbromid in Isopropylbromid um. Mit vielen Kohlenwasserstoffen der Fettreihe erzeugt $AlBr_3$ die Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$ (s. Butylen). Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} verbindet sich Aluminiumbromid direkt; ebenso mit verschiedenen Estern. Mit Phenol entsteht $Al(OC_6H_5)_3.AlBr_3$.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Jodide gegen $AsBr_3$ und $SbBr_3$.

23. Kaliumjodid. Dient zur Umwandlung von Chloriden (oder Bromiden) in Jodide (s. S. 99) und zur direkten Elimination von Chlor und Brom (s. S. 82).

24. Calciumjodid. Ist, statt des Aluminiumjodids, zur Darstellung von Jodiden aus Chloriden empfohlen worden (S. 99).

25. Aluminiumjodid. Eignet sich zur Umwandlung von Chloriden in Jodide (S. 99).

26. Phosphoniumjodid PH_4J. Verbindet sich mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-8}O$ (s. Aldehyde $C_nH_{2n}O$), doch werden dabei die Aldehyde theilweise polymerisirt. Verbindet sich direkt mit Aceton C_3H_6O.

KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Bromide gegen CaJ_2, SrJ_2, SnJ_2, PbJ_2, PJ_3, AsJ_3, SbJ_3, MnJ_3, FeJ_2, CoJ_2, NiJ_2.

VII. Wirkung der Sulfide.

1. Schwefelwasserstoff. Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. Er wirkt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH_3) ein. Enthält ein Körper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann eine zweite Nitrogruppe in NH_2 übergeführt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducirend ein. Alloxan wird von H_2S zu Alloxantin reducirt. Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$ wird von Alkalisulfiden in Indigweiß $C_{16}H_{12}N_2O_2$ übergeführt. Aus Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$ und Schwefelammonium entsteht Hydrazobenzol.

Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren und erzeugt Thioamide:

$$\underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5.CN} + H_2S = \underset{\text{Thiobenzamid.}}{C_6H_5.CS.NH_2}$$

Zur Darstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoholisches) Ammoniak hinzu und leitet H_2S hindurch. Beim Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen Wasserstoff ausgetauscht: es entstehen Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es also, Säuren in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:

$$C_6H_5.CS.NH_2 + 4H = C_6H_5.CH_2.NH_2 + H_2S.$$

Die Ester der Rhodanwasserstoffsäure nehmen direkt Schwefelwasserstoff auf und bilden Dithiocarbaminsäureester.

$$C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS.S.C_2H_5.$$

Die Aldehyde tauschen, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff gegen Schwefel aus:

$$C_7H_6O + H_2S = C_7H_6S + H_2O$$
Benzaldehyd Benzylidensulfid.

Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit H_2S.

Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzuführen, behandelt man seine Haloïdderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkalium an, so entsteht ein Sulfid:

$$2C_2H_5Cl + K_2S = 2KCl + (C_2H_5)_2S$$

mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:

$$C_2H_5.Cl + KHS = KCl + C_2H_5(SH).$$

Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch H_2S, bei Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch P_2S_3 oder P_2S_5:

$$3C_2H_5(OH) + P_2S_3 = 3C_2H_5(SH) + P_2O_3.$$
Alkohol Merkaptan.

Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe CO.OH in CO.SH umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol $C_6H_5.OH$ und zerlegt den Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:

$$C_2H_3O_2.C_6H_5 + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK$$
Phenylacetat Phenol Thiacets. Kalium.

Die Sulfide besitzen sämmtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhydrate werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide R_2S gehen hierbei in indifferente Oxyde und endlich in Sulfone über:

$(C_2H_5)_2S$ Aethylsulfid — $(C_2H_5)_2SO$ Aethylsulfoxyd — $(C_2H_5)_2SO_2$ Diäthylsulfon.

Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Oxyde wieder in Sulfide übergeführt.

Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren über:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_2(OH)$$
Merkaptan Aethylsulfonsäure.

Dabei lagern sich an jeden Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:

$$C_2H_4(SH)_2 + 6O = C_2H_4(SO_3H)_2$$
Thioglykol Disulfoätholsäure.

Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wieder in Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsäure das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl$$
Aethylsulfonsäurechlorid.

In den Sulfiden RSR_1 ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbinden sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodiden.

In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS-Restes leicht durch Metalle vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, so erhält man Disulfide (s. S. 100).

$$2CH_3.CO.SNa + 2J = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3 + 2NaJ.$$

Reaktion auf Sulfhydrate mit Eisenchlorid: s. S. 120.

Den Senfölen R.SCN und Thioharnstoffen $CS(NH.R)_2$ kann durch Zinkstaub direkt Schwefel entzogen werden.

2. Chlorschwefel. Der Chlorschwefel ClS verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern. $2C_5H_{10} + 2ClS = C_{10}H_{20}Cl_2S_2$.

Chlorschwefel wirkt leicht auf Alkohole ein; die Reaktion scheint aber, je nach der Werthigkeit des Alkohols, verschieden zu verlaufen. So entsteht mit Aethylalkohol ein Schwefligsäureester, mit Glycerin aber ein Salzsäureester.

$$\text{I. } 3C_2H_5.OH + 2SCl = SO(OC_2H_5)_2 + HCl + C_2H_5Cl + H_2S.$$
$$\text{II. } C_3H_5(OH)_3 + 4ClS = C_3H_5(OH)Cl_2 + 2HCl + SO_2 + S_3.$$

3. Phosphortrisulfid wirkt auf Phenole sauerstoffentziehend: aus P_2S_3 und Phenol C_6H_6O entsteht Benzol C_6H_6, aus Kresol $C_7H_7.OH$ und P_2S_3 Toluol C_7H_8 (GEUTHER, *A.* 221, 59).

Nach RAMME (*B.* 12, 940) lässt sich durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel überhaupt kein Phosphortrisulfid bereiten.

4. Phosphorpentasulfid wirkt auf Säureamide und einige andere Körper wasserentziehend ein und erzeugt Nitrile (s. S. 84). Es dient ferner dazu, um in Körpern, welche Hydroxyl enthalten, das Hydroxyl in SH umzuwandeln.

VIII. Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren.

1. Chlorkalk. Wirkt (in wässeriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoësäure geht beim Kochen mit Chlorkalklösung in gechlorte Benzoësäuren über (S. 96).

Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ gebildet (S. 113).

2. Nitrite. Alkalinitrite benutzt man in allen Fällen, wo eine bestimmte Menge salpetriger Säure erforderlich ist, die nicht überschritten werden darf. Um z. B. aus Anilin und dessen Homologen Phenole darzustellen, versetzt man die salzsauren Salze jener Basen mit (1 Mol.) Alkalinitrit und kocht:

$$C_6H_5.NH_2.HCl + KNO_2 = C_6H_5.NH_2.NHO_2 + KCl \text{ und}$$
$$C_6H_5.NH_2.NHO_2 + H_2O = C_6H_5.OH + NH_4NO_2 = C_6H_5.OH + N_2 + 2H_2O.$$

Silbernitrit dient zur Darstellung von Nitroderivaten in der Fettsäurereihe (s. S. 114).

3. Nitrate. Bleinitrat liefert mit Säurechloriden Säureanhydride. $2C_2H_3OCl + Pb(NO_3)_2 = (C_2H_3O)_2O + PbCl_2 + N_2O_5$. — $C_8H_4O_2.Cl_2 + Pb(NO_3)_2 = C_8H_4O_2.O + PbCl_2 + N_2O_5$.

4. Sulfite. Ein werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalidisulfite $KHSO_3$ etc. Die Aldehyde scheiden, beim Schütteln mit einer koncentrirten, wässerigen Lösung von Alkalidisulfiten, krystallinische, schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 u. 268). Man benutzt daher die Alkalidisulfite zum Nachweise, Abscheidung und Reindarstellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zerlegung kann durch Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den Aldehyd ein.

Alkalidisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff enthalten:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}H_2 \end{matrix}\!\!>\!O + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2(OH) \\ \dot{C}H_2.SO_3K \end{matrix}$$

Aethylenoxyd — Kaliumisäthionat.

$$C_3H_5ClO + KHSO_3 = C_3H_6Cl.SO_4K$$

Epichlorhydrin — Chlorhydrinsulfonsäure.

Ebenso lagern sich Alkalidisulfite leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren bildend:

$$\begin{matrix} CH.CO_2H \\ \dot{C}H.CO_2H \end{matrix} + KHSO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H(SO_3K).CO_2H \end{matrix}$$

Fumarsäure — Bernsteinsulfonsäure.

Wie Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, *A.* 93, 238), wie es scheint, aber nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten — $CO.CH_3$, mit Alkalidisulfiten zu schwer löslichen Additionspropukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehydderivate, durch Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt.

Ammoniumsulfit wirkt auf einige Nitrokörper reducirend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$ zwei isomere Säuren $C_{10}H_9NSO_3$.

Alkalisulfite dienen zur Darstellung von Sulfonsäuren (s. S. 116).

5. Kaliumdisulfat $KHSO_4$. Wird als Entwässerungsmittel benutzt (s. S. 84).

6. Alkalidicarbonate. $NH_4.HCO_3$ und $KH.CO_3$ gestatten die Anlagerung von CO_2 an Phenole und Phenolsäuren (s. S. 86). Ammoniumdicarbonat verwendet man, statt des wässrigen Ammoniaks, zur Darstellung von Säurechloriden.

7. Kaliumpermanganat $KMnO_4$. In saurer Lösung ist das Kaliumpermanganat ein stark oxydirendes Mittel. Man benutzt es deshalb, in der Analyse, zur Bestimmung der organischen Substanzen (im Trinkwasser). In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxydation von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluylsäure durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen (WEITH, *B.* 7, 1057), während sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man auf 15 ccm vierzehnprozentiger Natronlauge 50 ccm Chamäleonlösung an (von der 32 ccm = 10 ccm Normaloxalsäure sind. WEITH). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert meist längere Zeit.

Das Gemisch von Natronlauge und $KMnO_4$ lagert an tertiären Wasserstoff direkt Sauerstoff an (R. MEYER, *A.* 219, 234; 220, 59). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen Gruppen oder Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann letzteres als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden.) Isobuttersäure geht in Oxyisobuttersäure, — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:

$$(CH_3)_2.CH.CO_2H \quad — \quad (CH_3)_2.C(OH).CO_2H$$
Isobuttersäure — Oxyisobuttersäure

$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 \quad — \quad CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$
Cuminsäure — Oxypropylbenzoësäure.

Man kann sich diese Erscheinung so erklären, dass sobald der tertiäre Wasserstoff in HO übergegangen ist, das Oxydationsmittel weiter nicht einzuwirken vermag, und die entstandenen Produkte daher sehr beständig sind (R. MEYER). Wird nämlich der Wasserstoff in einem Körper $R.CH_3$ oxydirt, so entsteht $R.CH_2.OH$, eine Verbindung (primärer Alkohol), welche von Oxydationsmitteln stets sehr leicht angegriffen wird. Es lagert sich ein zweites Sauerstoffatom an: $R.CH_2(OH) + O = R.CH(OH)_2$; da aber zwei Hydroxylgruppen, für gewöhnlich, mit einem Kohlenstoffatom nicht in Verbindung bleiben, so zerfällt die Verbindung: $R.CH(OH)_2 = R.CHO + H_2O$. Es resultirt ein Aldehyd, der sehr begierig Sauerstoff aufnimmt: $R.CHO + O = R.CO.OH$. — Ganz ebenso würde aus einem Körper $R_2.CH_2$ zunächst $R_2.CH.OH$ entstehen, ein sekundärer Alkohol, welcher sich leicht weiter oxydirt: $R_2.CH.OH + O = R_2.C(OH)_2 = R_2.CO + H_2O$. — Bei tertiärem Wasserstoff bleibt die Oxydation beim ersten Stadium stehen. $R_3.CH + O = R_3.C.OH$.

Allgemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen $KMnO_4$: BERTHELOT, *J.* 1867, 334.

IX. Regelmäfsigkeiten beim Anlagern von H_2O, HClO, HCl . . . .

Ungesättigte Körper verbinden sich mit **Haloïdsäuren**, und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloïdsäure erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 29):

$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = CH_3.CHJ.CH_3.$$

Bei ungesättigten Säuren geht das Haloïd zuweilen in die Nähe des Carboxyls:

$$CH_3.CH:CH.CO_2H + HJ = CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H$$
Crotonsäure — α-Jodbuttersäure.

zuweilen aber auch nicht:

$$CH_2:CH.CO_2H + HJ = CH_2J.CH_2.CO_2H$$
Akrylsäure — β-Jodpropionsäure.

In diesem Beispiel ist das Haloïd sogar zum wasserstoffreicheren Kohlenstoffatom gegangen, vrgl. gechlorte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H(OH) = (CH_3)_3.C(OH)$$
Isobutylen — Trimethylcarbinol.

Unterchlorige Säure verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:

$$CH_3.CH:CH_2 + HOCl = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$$
Propylen — Propylenchlorhydrin.

Isobutylen verbindet sich in anderer Weise mit HClO:

$$(CH_3)_2.C:CH_2 + HClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2(OH).$$

HENRY (*B.* 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von ClHO am häufigsten eintreten wird.

MARKOWNIKOW (*Ж.* 8, 21) behauptet, dass, wenn ein ungesättigter Körper C_nH_mX sich mit einem Körper YZ verbindet, so geht — bei verhältnissmäsig niederer Temperatur — der negativere Bestandtheil Y an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur erfolgt das Umgekehrte:

$$CH_2:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$$
Vinyljodid — Aethylidenjodid.

$$CH_3.CH:CH_2 + ClJ = CH_3.CHCl.CH_2J.$$

Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:

$$CH_2:CH.CH_2Br + HBr = CH_2Br.CH_2.CH_2Br = CH_3.CHBr.CH_2Br$$
Allylbromid — Normalpropylenbromid — Gewöhnliches Propylenbromid.

Allylbromid giebt mit HBr, bei niederer Temperatur, vorzugsweise Normalpropylenbromid — entgegen MARKOWNIKOW's Regel.

Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von HJ — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wassersoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3 + HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3.$$

Ein Kohlenstoffatom vermag nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure $CO(OH)_2$, unter gewöhnlichem Drucke, nicht. Chloralhydrat $CCl_3.CHO + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$ ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste (RO) oder zwei Säurereste (R_1O) mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.

$CH_3.CH(OC_2H_5)_2$	$CH_3.CH(OC_2H_3O)_2$	$CH(OC_2H_5)_3$	$C(OC_2H_5)_4$
Acetal	Essigsaurer Aldehyd	Dreibasischer Ameisenäther	Orthokohlensaurer Aether.

Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt beim Erhitzen mit Kalilauge, im Rohr, unverändert.

An mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen haftet nur selten die Hydroxylgruppe (S. 29).

Hydroxyl und Halogene können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein. Ein Körper $R.CR_1(OH)Cl$ würde im Momente seiner Bildung sofort in $R.C.R_1O + HCl$ zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoholrest und ein Halogen an ein Kohlenstoffatom zu binden:

$$CH_3.CHCl(OC_2H_5)$$
Aldehydchloräthyl.

Abtrennen von Haloïdsäuren (resp. von **Haloïden**). Wenn einem Haloïdderivat — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von HX entzogen wird, so entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:

$$CH_3.CH_2.CH_2J - JH = CH_3.CH:CH_2.$$

Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome (SAYTZEW, *A.* 179, 209).

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3 - HJ = CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3.$$

Die Haloïdester tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen: das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:

$$(CH_3)_2.CJ.CH_2.CH_3 - HJ = (CH_3)_2.C:CH.CH_3.$$

Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:

$$(CH_3)_3.CJ - HJ = (CH_3)_2.C:CH_2.$$

Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine Haloïdsäure entzogen. Dar gebromte Isobutylen $(CH_3)_2.C:CHBr$ wird von höchst koncentrirter Kalilauge bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl eine Reaktion ein, aber es wird kein HBr herausgenommen, sondern das Brom wird gegen Aethoxyl OC_2H_5 ausgetauscht:

$$(CH_3)_2.C:CHBr + KOH + C_2H_5(OH) = (CH_3)_2.C:CH(OC_2H_5) + KBr + H_2O.$$

X. Elektrolyse organischer Säuren.

Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektricität und werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar sind die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Experimentaluntersuchungen über die Elektrolyse von organischen Säuren: KOLBE, *A.* 69, 257.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am negativen Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiven Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in CO_2 und Kohlenwasserstoffe etc. (BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 157):

$$\left.\begin{matrix} CH_3.CO_2\ H \\ CH_3.CO_2\ H \end{matrix}\right\} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2$$

$$\underset{\text{Bernsteinsäure}}{\left.\begin{matrix} CH_2.CO_2\ H \\ CH_2.CO_2\ H \end{matrix}\right\}} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + 2CO_2 \qquad \underset{\text{Aepfelsäure}}{\begin{matrix} CH(OH).CO_2H \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}} = \begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} + 2CO_2 + \begin{matrix} CH(OH) \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} = \underset{\text{Aldehyd.}}{\begin{matrix} CHO \\ | \\ CH_3 \end{matrix}}$$

Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässeriger Lösung vor sich, so können der gleichzeitig entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff sekundäre Reaktionen veranlassen. So beobachtete KOLBE, dass bei der Elektrolyse von Kaliumacetat, aufser C_2H_6, auch noch wenig C_2H_4 gebildet wird und bei der Elektrolyse von Kaliumisovalerianat, aufser Diisobutyl, noch Isobutylen entsteht.

KEKULÉ (*A.* 131, 82) giebt folgende Formel für die Zerlegung einer n-basischen Säure durch den galvanischen Strom:

$$C_m\ {}_nH_oO_{p+n}M_n + \frac{n}{2}\ H_2O = nCO_2 + \frac{n}{2}\ Me_2O + \frac{n}{2}\ H_2 + C_mH_oO_p\ {}_n.$$

M = ein Atom eines einwerthigen Metalles (Na, K).

Elektrolyse von Cyanverbindungen: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305.

MAQUENNE (*Bl.* 39, 306; 40, 60) hat verschiedene organische Verbindungen (Weingeist, Holzgeist, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Methylformiat) der Wirkung von stillen, elektrischen Entladungen unterworfen und dabei dieselben Zersetzungsprodukte erhalten, wie bei der Zerlegung jener Verbindungen durch Rothgluth.

Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten Nomenklatur ist nur der HOFMANN's (*J.* 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gelangt. HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} aus, welche er nach der Zahl der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung geht über in *en* für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, in *in* für C_nH_{2n-2}, in *on* für C_nH_{2n-4}, in *un* für C_nH_{2n-6}.

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wird die Endsilbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen C_nH_{2n+1}, bei denen *an* ohne Weiteres in *yl* umgewandelt wird:

$$C_nH_{2n+1}\ \text{-yl},\ C_nH_{2n-1}\ \text{-enyl},\ C_nH_{2n-3}\ \text{-inyl etc.}$$

Man hat demnach:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Methan	Aethan	Propan	Quartan	Pentan
CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_5H_{11}
Methyl	Aethyl	Propyl	Quartyl	Pentyl
CH_2	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
Methen	Aethen	Propen	Quarten	Penten
CH	C_2H_3	C_3H_5	C_4H_7	C_5H_9
Methenyl	Aethenyl	Propenyl	Quartenyl	Pentenyl
	C_2H_2	C_3H_4	C_4H_6	C_5H_8
	Aethin	Propin	Quartin	Pentin

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle), Ra($=C_nH_{2m+1}$), erhalten die Endung *yl*. Säureradikalen Ra.CO giebt man die Endung *oyl*. Für die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe schlägt ARMSTRONG (*B*. 15, 200) die Endung *en* vor (Fluoren, Anthracen, Benzen statt Benzol).

Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, Phenole) gegeben.

Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säureamide die Endung *id*.

Die Verbindungen von Säuren mit Alkoholen oder mit Phenolen bezeichnet man als Ester. In diesen ist ein Alkyl (Alkohol- oder Phenolradikal) C_nH_m mit einem Säurerest verbunden und zwar bei den sauerstoffhaltigen Säuren vermittelst des Sauerstoffes, bei den (unorganischen) Haloïdsäuren mit dem Haloïd:

$$CH_3.CO.OH + CH_3.OH = CH_3.CO.OCH_3 + H_2O.$$

Essigsäure Methylalkohol Essigsäuremethylester.

$$NO_2.OH + CH_3.OH = NO_2.OCH_3 + H_2O$$

Salpetersäuremethylester.

Die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren werden durch Alkalien sehr leicht gespalten in das Alkalisalz der Säure und den Alkohol. Die Ester der (unorganischen) Haloïdsäuren erleiden die gleiche Zerlegung, aber schwerer. Die Verbindungen der Blausäure mit Alkoholen und Phenolen werden als Nitrile bezeichnet und weichen in ihrem Verhalten ganz von den Estern ab.

Die Verbindungen von Alkoholen und Phenolen unter sich oder mit einander bezeichnet man als Aether. In diesen sind zwei Alkyle durch Sauerstoff verbunden.

$CH_3.OC_2H_5$ Methyläthyläther — $CH_3.O.C_6H_5$ Methylphenyläther.

Die Aether zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus: sie werden durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten; wohl aber geschieht dies durch HJ.

$$CH_3.OC_2H_5 + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

Ist der Wasserstoff eines Alkyls durch negative Elemente (Cl, Br) oder Gruppen (NO_2) vertreten, so erhält das Alkyl saure Eigenschaften und dann wird der betreffende Aether durch Alkalien leicht zerlegt; z. B. die Aether der Pikrinsäure:

$$CH_3.OC_6H_2(NO_2)_3 + KHO = CH_3.OH + C_6H_2(NO_2)_3.OK$$

Pikrinsäuremethyläther.

In mehratomigen Säuren, wie z. B. Glykolsäure $OH.CH_2.CO.OH$, kann der Wasserstoff in beiden Hydroxylen durch Alkyle vertreten werden. Man erhält dann Derivate, welche als Aethersäure oder als Ester zu bezeichnen sind.

$C_2H_5O.CH_2.CO_2H$ Glykoläthylāthersäure — $OH.CH_2.CO.OC_2H_5$ Glykolsäureäthylester.

Die Glykoläthyläthersäure ist natürlich eine Säure, die sich mit Basen verbindet, durch Kochen mit Alkalilauge aber nicht zerlegt wird. Der Glykolsäureester wird hingegen von Alkalien leicht gespalten.

Folgende Derivate der Kohlensäure bezeichnet man als:

$C_2H_5.O.CO.OC_2H_5$ Kohlensäurediäthylester — $C(OC_2H_5)_4$ Vierbasischer (Ortho-) Kohlensäureäther.

Die letztere Verbindung ist ein Aether, weil sie als Aethylderivat des vieratomigen

Alkohols $C(OH)_4$ aufzufassen ist. Ebenso heifsen folgende Derivate der Ameisensäure:

$H.CO.OC_2H_5$ — Ameisensäureäthylester

$HC(OC_2H_5)_3$ — Dreibasischer Ameisenäther.

Von der Cyansäure leitet sich eine Reihe von Alkylderivaten ab, die man als Isocyansäureäther bezeichnet, welche sich aber sehr wesentlich von den Aethern und Estern unterscheiden.

$$C_2H_5.NCO + 2KHO = C_2H_5.NH_2 + K_2CO_3$$
Aethylisocyanat.

Diese „Aether" zerfallen, weder durch Alkalien noch durch Säuren, in Alkohole und Cyansäure, sondern liefern hierbei CO_2 und Alkoholbasen. In ihnen ist das Alkyl weder mit dem Kohlenstoff noch mit dem Sauerstoff der Cyansäure verbunden, sondern mit dem Stickstoff. Man bezeichnet sie deshalb zweckmäfsiger als Alkylderivate des Carbimids H.N.CO.

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren bezeichnet man die vom Haloïd eingenommenen Stellen mit α, β, γ etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel rechts, so wird dabei von rechts nach links gezählt (vrgl. S. 98).

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$; $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$; $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$; $CH_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$
Buttersäure — α-Brombuttersäure — β-Brombuttersäure — γ-Brombuttersäure.

Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen: m = Meta; o = Ortho; p = Para; s = symmetrisch; a = unsymmetrisch; v = benachbart.

Litteratur.

Ausführliche Werke über organische Chemie.

CH. GERHARDT, *Traité de chimie organique.* 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie.* 4 Bände (der 4. Band in drei Abtheilungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplementbände (Verbindungen mit C_1—C_6). Heidelberg 1867—1868.

H. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie.* 3 Bände (der 3. Band in zwei Abtheilungen). Braunschweig, 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880. 2. Band 1881—1884.

Unvollendete Werke.

E. ERLENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie.* I. Theil. Band 1. Heidelberg und Leipzig, 1867—1883. II. Theil (aromatische Verbindungen). Lief. 1—3 (1882—1884).

A. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie.* Erlangen. Band I (1861). II (1866). III (1867—1882).

SPECIELLER THEIL.

FETTREIHE.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Man theilt die Kohlenwasserstoffe ein in primäre oder normale, sekundäre und tertiäre. In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen, in einem sekundären mit drei, in einem tertiären mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$	CH_3 $CH_3.\dot{C}H.CH_2.CH_3$	CH_3 $CH_3.\dot{C}.CH_3$ $\dot{C}H_3$
Primäres oder normales Pentan	Sekundäres Pentan	Tertiäres Pentan.

Vorkommen. Im amerikanischen Steinöl (PELOUZE, CAHOURS, *A. ch.* [4] 1, 5; WARREN, *J.* 1865, 516; 1868, 330).

Bildung. Siehe S. 138. 1. Aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$: a) durch Glühen mit Natronkalk oder mit BaO. $CH_3.CO_2H = CH_4 + CO_2$; b) bei der Elektrolyse: $2C_2H_4O_2 = C_2H_6 + 2CO_2 + H_2$; c) Die (höheren) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} lassen sich auch durch Reduktion der Fettsäuren mit HJ darstellen. $C_nH_{2n}O_2 + 6HJ = C_nH_{2n+2} + 2H_2O + J_6$. Man erhitzt zu diesem Zweck, in Röhren, je 2—4 g der Fettsäuren mit der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und $^1/_3$ Thl. rothem Phosphor drei bis fünf Stunden lang auf 210—240°. Dann öffnet man die Röhren, bringt etwas rothen Phosphor hinein, erhitzt wieder auf 210—240° und wiederholt das Einführen von Phosphor und Erhitzen noch zwei- bis dreimal, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, um den gebildeten Jodphosphor zu zerstören. Der gebildete Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und dann mit koncentrirter Kalilauge erhitzt (KRAFFT, *B.* 15, 1689). — In gleicher Weise können die Ketone $C_nH_{2n}O$ in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} übergeführt werden, nur behandelt man dieselben erst mit PCl_5 und erhitzt dann die erhaltenen Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ mit HJ (und Phosphor).

2. Aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ durch Glühen mit Baryt. $C_8H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$.

3. Aus den Alkoholjodüren $C_nH_{2n+1}J$: a) durch den Austausch von Jod gegen Wasserstoff. $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$ oder $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + 2J$; b) durch Jodentziehung mittelst Silber, Zink oder Natrium. $2C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten „gemischten Alkoholradikale“. $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_4H_9.C_2H_5$ (= C_6H_{14} *Aethylbutyl*; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275); c) Durch Erhitzen von 3 Mol. der Alkyljodide mit 1 Mol. Aluminiumchlorid $AlCl_3$ auf 120—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 560).

4. Aus Metallradikalen: a) durch Wasser. $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$; b) durch ein Alkoholjodür. $Zn(CH_3)_2 + 2C_4H_9J = 2C_4H_9.CH_3 + ZnJ_2$.

5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. dgl.

6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (CLOËZ, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

7. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aethylen C_2H_4 verbindet sich bei 500° mit Wasserstoff zu Aethan C_2H_6. Allgemeiner dürfte die Reaktion ausführbar sein durch Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure.

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch grofse Indifferenz aus. Sie gehen direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte, nicht angegriffen. Selbst koncentrirte Salpetersäure und Vitriolöl sind ohne Wirkung, ebenso rauchende Schwefelsäure. Sie sind unlöslich in Wasser, mischen sich aber mit absolutem Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nur Chlor wirkt ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

1. Methan (Sumpfgas, Formen, Methylwasserstoff) CH_4. *Vorkommen* und *Bildung*. Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres (Baku). — Es bildet sich bei der Fäulniss organischer Stoffe unter Wasser und entweicht in Blasen, wenn der Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird. Ein solches Gas hält aufserdem Kohlensäure und etwas Stickstoff. Gröfsere Ansammlungen desselben bewirken die Entstehung von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulkans in der Krim bestand nach BUNSEN (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sumpfgase. In den Teichen u. s. w. bildet sich das Sumpfgas durch Gährung der Cellulose (s. d.). Vielleicht hat auch das Sumpfgas in den Darmgasen des Menschen (RUGE, *J.* 1862, 528) und in den Respirationsgasen der Kälber und Schafe (REISET, *J.* 1863, 638) einen ähnlichen Ursprung. Von derselben Zusammensetzung wie das Gas aus Schlammvulkanen, ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben (schlagende Wetter). — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Petroleum u. dgl. entsteht ein an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc. CH_4). — Das Knistersalz in Wieliczka entwickelt beim Auflösen in Wasser nahezu reines Sumpfgas (BUNSEN). PEBAL fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Steinsalze von Wieliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft, $CH_4 = 53$, $N = 44$ und $CO_2 = 3$ Volumprocente. — Aus den Chlorderivaten des Methans erhält man Sumpfgas durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff. Man kann zu diesem Zweck Chloroform $CHCl_3$ oder Chlorkohlenstoff CCl_4 mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr treiben, oder man erhitzt diese Körper mit Kupfer, Jodkalium und Wasser im Rohr (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). REGNAULT (*Grh.* 1, 603) erhielt Methan beim Behandeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit Kaliumamalgam. — Bei der trocknen Destillation von Bariumformiat entstehen CH_4, C_2H_4, C_3H_6 (BERTHELOT, *J.* 1857, 426). Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 53, 69). Beim Erhitzen von CS_2 mit PH_4J auf 120—140° (JAHN, *B.* 13, 127). Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (BRODIE, *A.* 169, 270).

Reines Methan erhält man beim Glühen von Acetaten mit Baryt (1 Thl. krystallisirtes Natriumacetat und 3—4 Thle. BaO) (DUMAS, *A.* 33, 181) oder beim Zerlegen der Methylmetallverbindungen ($Na.CH_3$, $Zn(CH_3)_2$, $Hg(CH_3)_2$ ...) durch Wasser oder Säuren. Beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink oder Natrium resultirt ein Gemenge von CH_4 und C_2H_6.

Darstellung. BUNSEN (*Gas. Meth.* 158) glüht essigsaures Kalium mit Aetzkali. — Essigsaures Natrium und ein Gemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen Kalkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.* 29, 7). — Man versieht einen Kolben mit einem senkrechten Steigrohre, füllt Kolben und Steigrohr mit frisch angeätztem, fein granulirtem Zink und giefst den Apparat dreimal mit zweiprocentiger Kupfervitriollösung voll, indem man jedesmal wartet, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Dann wird der Apparat wiederholt mit Wasser und dreimal mit Alkohol (spec. Gew. = 0,805) gewaschen und durch das Steigrohr ein Gemisch gleicher Raumtheile Alkohol und Methyljodid eingegossen. Die Entwickelung des Methans erfolgt langsam aber stetig und kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 45, 154).

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. Verflüssigung des Methans: CAILLETET, *J.* 1877, 221. 1 Vol. Wasser löst bei $t^0 = 0{,}05449 - 0{,}001\,1807 . t + 0{,}000010278 . t^2$ Vol. CH_4; 1 Vol. absoluter Alkohol löst bei $t^0 = 0{,}522586 - 0{,}0028655 . t + 0{,}0000142 . t^2$ Vol. CH_4 (BUNSEN). Brennt mit blasser Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) bei konstantem Druck = 213,5 Cal. (THOMSEN; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 179) und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = 21,5 Cal. Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge. Sehr beständig. Beim Durchleiten durch ein Kaliglasrohr, das bis zum Weichwerden des Gases erhitzt wird, bleibt das meiste Sumpfgas unverändert, und es entsteht nur eine kleine Menge Naphtalin. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparat zerfällt ein Theil Sumpfgas in Kohlenstoff und Wasserstoff, nebenbei entsteht aber Acetylen C_2H_2 (BERTHELOT, *A.* 123, 211). Phosphor- und Antimonpentachlorid, sowie ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender

Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Trockenes Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt, nach einiger, Zeit heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

2. Aethan (Aethylwasserstoff, Dimethyl) $C_2H_6 = CH_3.CH_3$. *Vorkommen.* Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen" bei Pittsburg (Pensylvanien) entweicht C_2H_6, gemengt mit wenig CO und CO_2. Das Gas dient zum Eisenschmelzen, Beleuchten u. s. w. (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 566). — *Bildung.* Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze. $2CH_3.CO_2H = (CH_3)_2 + 2CO_2 + H_2$. Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethan (KOLBE, *A.* 69, 279). Durch Erhitzen von Aethylcyanid mit Kalium (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). Aus Methyljodid und Zink (FRANKLAND, *A.* 71, 213) oder Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329). Aus Zinkäthyl und Wasser oder Aethyljodid, Zink und Wasser bei 180° (FRANKLAND, *A.* 71, 203; 85, 360; 95, 53). Durch Erhitzen von 9 Thln. Aethyljodid mit 2,6 Thln. $AlCl_3$ auf 140—150° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). Aus Quecksilberäthyl und Vitriolöl (SCHORLEMMER, *A.* 132, 234). Durch Erwärmen von überschüssigem Bariumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 703). $2(CH_3.CO)_2O + BaO_2 = (CH_3)_2 + 2CO_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. So wird ein stark verunreinigtes Aethan erhalten (DARLING, *A.* 150, 216).

Darstellung. Durch tropfenweises Uebergiefsen von gekühltem Zinkäthyl mit Wasser. Aus Aethyljodid Zinkkupfer und Alkohol (*B.* 6, 203) s. CH_4. Wasser, anstatt Alkohol angewendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff verunreinigtes Aethan. — Aus Aethyljodid, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEW, *B.* 9, 1810).

Farb- und geruchloses Gas, wird bei + 4° und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei $t^0 = 9{,}4556 - 0{,}35324 \cdot t + 0{,}006278 \cdot t^2$ (SCHICKENDANTZ, *A.* 109, 116). BUNSEN fand (Gas. Method.) $= 8{,}71 - 0{,}33242 \cdot t + 0{,}00603 \cdot t^2$. 1 Vol. absoluten Alkohols löst $1\frac{1}{2}$ Vol. C_2H_6 (BERTHELOT, *J.* 1867, 344). Brennt mit blasser Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 373,3 Cal. (THOMSEN); = 389,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180, 229), daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = + 11,7 Cal. (B.). Chlor liefert Aethylchlorid und gechlortes Aethylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 131, 76; 132, 234; DARLING).

3. Propan (Propylwasserstoff) $C_3H_8 = CH_3.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im rohen Petroleum (RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aceton, Glycerin, Propionitril, Allyljodid u. s. w. mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 7, 60; 9, 13, 184). Beim Erhitzen von 9,6 Thln. Propyljodid mit 2,5 Thln. $AlCl_3$ auf 130—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 561).

Darstellung. Aus Isopropyljodid mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209). $CH_3.CHJ.CH_3 + H_2 = CH_3.CH_2.CH_3 + HJ$.

Gas, unter — 17° flüssig. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 533,9 Cal. (THOMSEN); 553,5 Cal. (BERTHELOT) und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = 13,5 Cal. (B.). 1 Vol. absoluten Alkohols löst 6 Vol. C_3H_8 (BERTHELOT). Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur sechs Atome Wasserstoff darin durch Chlor vertreten werden.

4. Butane (Butylwasserstoff) C_4H_{10}. Durch Einführen von CH_3 an die Stelle von H im Propan C_3H_8 erhält man zwei Butane, je nachdem das Methyl sich an ein äufseres oder an das mittlere Kohlenstoffatom anlagert. Im ersten Falle entsteht ein primärer (oder normaler), im letzteren ein sekundärer Kohlenwasserstoff.

1. **Primäres (normales) Butan** (Diäthyl, Methylpropyl) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im rohen Petroleum (RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethyljodid mit Zink auf 150° (FRANKLAND, *A.* 71, 173; vrgl. SCHÖYEN, *A.* 130, 233).

Darstellung. Aus Aethyljodid und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.* 1860, 397).

Farbloses Gas; bei + 1° flüssig (BUTLEROW, *Z.* 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), im flüssigen Zustande = 0,60 bei 0° (RONALDS, *J.* 1865, 507). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14,2° und 744,8 mm 18,13 Vol. Butan (FRANKLAND). In Wasser unlöslich.

2. **Sekundäres Butan** (Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan) $(CH_3)_3.CH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 0,9 Thln. Isobutyljodid mit 2,4 Thln. $AlCl_3$ auf 120° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). Tertiäres Butyljodid wird allmählich auf, mit Wasser

überdecktes, Zink gegossen (BUTLEROW, *A.* 144, 10). $2C(CH_3)_3J + Zn_2 + H_2O = 2C(CH_3)_3H + ZnJ_2 + ZnO$. — Gas, wird erst bei — 17° flüssig.

5. Pentane (Amylwasserstoff) C_5H_{12}. Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom sekundären Butan ein drittes Pentan ableiten.

1. **Primäres (normales) Pentan** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). Im Theeröl aus Bogheadkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 105) und aus Cannelkohle (WILLIAMS, *A.* 125, 107). Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 225). — Flüssig, siedet bei 37°; spec. Gew. = 0,6263 bei 17°.

2. **Sekundäres Pentan** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). — *Bildung.* Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, bei der Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl (Gährungsamylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ (BAUER, *J.* 1860, 405). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von aktivem Amyljodid mit Zink und Salzsäure, in der Kälte (JUST, *A.* 220, 152).

Darstellung. Aus Isoamyljodid, Zink und Wasser bei 140° (FRANKLAND, *A.* 74, 53). — Aus dem rohen käuflichen Amylen kann es, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Flüssig, siedet bei 30°, wird bei —24° nicht fest. Spec. Gew. = 0,6385 bei 14° (FRANKLAND, *A.* 74, 56). Siedep.: 30,5—31,5°; spec. Gew. = 0,6282 bei 13,7°/4°; = 0,6132 bei 30,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur: 194,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633).

3. **Tertiäres Pentan** (Tetramethylmethan) $C(CH_3)_4$. *Bildung.* Aus tertiärem Butyljodid und Zinkmethyl (LWOW, *Z.* 1870, 520). $2(CH_3)_3CJ + Zn(CH_3)_2 = 2C(CH_3)_4 + ZnJ_2$. Aus Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ und Zinkmethyl (LWOW, *Z.* 1871, 257).

Flüssig, siedet bei 9,5°; erstarrt bei — 20° zu salmiakähnlichen Krystallen.

6. Hexane (Hexylwasserstoff, Caproylwasserstoff) C_6H_{14}. Fünf Formen möglich: eine normale, drei sekundäre, eine tertiäre.

Normales Hexan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Petroleum (Hauptbestandtheil des flüchtigsten *Petroleumäthers, Gasolin, Canadol*) (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 410). Im Theeröl aus Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 102, 127) und aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 107). Im Harzöl (?) (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 226). — *Bildung.* Aus β-Hexyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ mit Zink und Schwefelsäure oder mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521). Aus Propyljodid und Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). $2CH_3.CH_2.CH_2J + 2Na = 2NaJ + CH_3(CH_2)_4.CH_3$. Bei der Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (RICHE, *A.* 113, 106; DALE, *A.* 131, 245). $C_8H_{14}O_4 + 2BaO = C_6H_{14} + 2BaCO_3$. Durch Erhitzen von Benzol mit überschüssigem, koncentrirtem Jodwasserstoff auf 280° (BERTHELOT, *J.* 1867, 345. $C_6H_6 + 8HJ = C_6H_{14} + 8J$. [So entsteht nur C_6H_{12} (WREDEN, *A.* 187, 163)].

Flüssig, siedet bei 68,4—68,8° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 184); spec. Gew. = 0,6630 bei 17°. Siedep.: 69° (i. D.); spec. Gew. = 0,6583 bei 20,9°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 165. Siedep.: 68,65°; spec. Gew. = 0,6681 bei 10,8°/4°; = 0,61425 bei 68,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur: 250,3° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,514 (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Chromylchlorid CrO_2Cl_2 erzeugt eine Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit $C_6H_{11}ClO$, die ammoniakalische Silberlösung reducirt, sich aber nicht mit Natriumdisulfit verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (ETARD, *B.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort $C_6H_{12}Br_2$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei 120—125°, wesentlich krystallisirtes $C_6H_4Br_8$, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_8Br_6$; bei 130—140° entsteht krystallisirtes C_6Br_8 (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getröpfelt, erzeugt nur sekundäres Hexylbromid $C_6H_{13}Br$ (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250).

Sekundäre Hexane. 1. Diisopropyl (Tetramethyläthan) $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Durch überschüssigen Jodwasserstoff und Pinakon (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). $(CH_3)_2.C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 4HJ = (CH_3)_2.CH.CH(CH_3)_2 + 2H_2O + J_4$.

Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung von Normalhexan voraussehen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Produkte nach — Diisopropyl zu entstehen: 1. beim Glühen von önanthsaurem Baryt. $C_6H_{14} = CH_3.CH_2.CH_2CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H - CO_2$. [Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,668 bei 0° (RICHE, *A. ch.* [5] 9, 432]; — 2. aus Diallyl $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und Jodwasserstoff [Siedep.: 60—65° (BERTHELOT, *Bl.* 9, 268)]; — 3. aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 124);

[Siedep.: 58—62°. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst normales $C_6H_{13}J$, welches (s. oben) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.]

Diisopropyl ist flüssig; siedet bei 58°; spec. Gew. = 0,6701 bei 17,5° (SCHORLEMMER). Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,6680 bei 17,5°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 167. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.

2. Aethylisobutyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). *Bildung.* Aus Aethyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 574). $CH_3.CH_2J + (CH_3)_2.CH.CH_2J + 2Na = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_3 + 2NaJ$. — Flüssig, siedet bei 62°; spec. Gew. = 0,7011 bei 0° (WÜRTZ).

3. Methyldiäthylmethan $(CH_3.CH_2)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben C_6H_{12}, beim Behandeln einer Lösung von Methyl-β-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$, in 2 Vol. Alkohol und (1 Vol.) Eisessig, mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 312). Nach einigen Stunden fällt man mit Wasser, fraktionnirt das gefällte Oel und sättigt den bei 60—70° siedenden Antheil mit Jodwasserstoffgas. Nach mehrtägigem Stehen ist dann alles beigemengte Hexylen in Hexyljodid übergegangen.

Flüssig. Siedep.: 64°. Spec. Gew. = 0,6765 bei 20,5°/4°.

Dasselbe (?) Hexan entsteht aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols durch Behandeln mit Methyljodid und Natrium (LE BEL, *Bl.* 25, 546; vrgl. dagegen JUST, *A.* 220, 150). — Siedep.: 60°; inaktiv.

Tertiäres Hexan (Trimethyläthylmethan) $(CH_3)_3.C(CH_2.CH_3)$. *Bildung.* Aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl (GORIAINOW, *A.* 165, 107).

Flüssig, siedet bei 43—48°.

7. Heptane (Heptylwasserstoff, Oenanthylwasserstoff) C_7H_{16}. Neun Formen möglich (SCHORLEMMER, *A.* 136, 257).

Normales Heptan $CH_3(CH_2)_5.CH_3$. *Vorkommen.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). Im Theeröl aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 109). — *Bildung.* Durch Destillation von Azelaïnsäure mit Baryt (DALE, *A.* 132, 247). $C_9H_{16}O_4 + 2BaO = C_7H_{16} + 2BaCO_3$. Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, Californien) mit Wasser (THORPE, *A.* 198, 364; SCHORLEMMER, THORPE, *A.* 217, 150).

Flüssig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaïnsäure); 98,4° (aus Pinus sabin.). Spec. Gew. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE); 0,6840 bei 20,5° (aus Azelaïnsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in siedendes Heptan getröpfelt, erzeugt sekundäres Heptylbromid.

Sekundäre Heptane. 1. Aethylisoamyl $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Aethyljodid und Isoamyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275) und ebenso aus den resp. Bromiden (GRIMSHAW, *A.* 166, 163). Wird rein erhalten durch Behandeln von Methylisoamylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ mit Zink und Salzsäure (PURDIE, *Soc.* 39, 467).

Flüssig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 17,5° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 259). (WÜRTZ giebt den Siedep. = 88° und das spec. Gew. = 0,7069 bei 0°.) Siedep.: 90,3° (kor.); spec. Gew. = 0,69691 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 216.

Offenbar kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elektrolyse eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Kali (WÜRTZ, *A.* 96, 372). Im letzteren Falle hätte Normalheptan gebildet werden müssen.

2. Triäthylmethan $CH(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *B.* 5, 752). $CH(OC_2H_5)_3 - 3O = CH(C_2H_5)_3$.

Flüssig, siedet bei 95—98°; spec. Gew. = 0,689 bei 27°.

3. Methyläthylpropylmethan $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von aktivem Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium (JUST, *A.* 220, 154).

Flüssig. Siedep.: 91°. Spec. Gew. = 0,6895 bei 20°. Rechtsdrehend; $[\alpha] = +3,93°$.

Tertiäres Heptan. Dimethyldiäthylmethan $(CH_3)_2.C.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Acetonchlorid und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 310). $(CH_3)_2.CCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (CH_3)_2.C(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$.

Flüssig, siedet bei 86—87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0°.

8. Oktane C_8H_{18}. Achtzehn Formen möglich.

Normales Oktan. *Vorkommen.* Im Petroleum. (Käufliches Ligroïn besteht wesentlich aus C_7H_{16} und C_8H_{18}). — *Bildung.* Beim Glühen von Sebacylsäure mit Baryt (RICHE, *A.* 117, 265). $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{18} + 2CO_2$. Aus normalem Butyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 161, 280). $2C_4H_9J + 2Na = C_8H_{18} + 2NaJ$. Aus

dem Jodid des Methylhexylcarbinols mit Zink und Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 147, 227 und 152, 152). $CH_3.CHJ.C_6H_{13} + H_2 = CH_3.CH_2.C_6H_{13} + HJ$. Aus normalem Oktyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, *A.* 152, 15).

Flüssig, siedet bei 124°; spec. Gew. = 0,7083 bei 12,5° (SCH., *A.* 147, 227); 0,7032 bei 17° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 281). Siedep.: 125,46° (kor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 217.

Sekundäres Oktan. Diisobutyl $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, *A.* 96, 365). Aus Isoamyljodid und Isopropyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 144, 188). $(CH_3)_2.CHJ + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J + Na_2 = C_8H_{18} + 2NaJ$. Durch Elektrolyse von isovaleriansaurem Kali (KOLBE, *A.* 69, 261). $2(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H = C_8H_{18} + 2CO_2 + 2H$.

Flüssig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 336); 0,7088 bei 0° (WILLIAMS, *Soc.* 35, 125); 0,694 bei 18° (KOLBE); 0,6980 bei 16,5° (SCHORLEMMER); 0,686 bei 30°; 0,669 bei 50°; 0,626 bei 100° (WÜRTZ). Siedep.: 108,53° (kor.); spec. Gew. = 0,71110 bei 0/4°; Ausdehnungskoëffizient u. s. w.: THORPE, *Soc.* 37, 219. Siedep.: 107,8—107,9° bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,7001 bei 12,1°/4°; = 0,61665 bei 107,8$_0$/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 88). Kritische Temperatur: 270,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 3,909$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. Beim Chloriren entstehen ein primäres und ein sekundares Chlorid $C_8H_{17}Cl$ (CARLETON, *B.* 10, 908).

In den höheren Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2}, wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für C_9H_{20} sind 20, für $C_{10}H_{22}$ 75, für $C_{12}H_{26}$ 355 und für $C_{13}H_{28}$ 802 Formen möglich (CAYLEY, *B.* 8, 1056; SCHIFF, *B.* 8, 1542; F. HERMANN, *B.* 13, 792).

9. Nonane C_9H_{20}. 1. **Normalnonan** $CH_3(CH_2)_7.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ mit HJ (und Phosphor) auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1692).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —51°. Siedep.: 39,5° bei 11 mm; 59° bei 30 mm; 86° bei 100 mm, 149,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,733 bei 0°; 0,7228 bei 13,5°; 0,7177 bei 20°; 0,6541 bei 99,1°. — Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das normale. Siedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleumbrennöl, Kerosene, hält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$.)

Nach LEMOINE (*Bl.* 41, 164) finden sich im Petroleum zwei Nonane:

α-Nonan. Siedep.: 135—137°. Spec. Gew. = 0,742 bei 12,4°,

β-Nonan. Siedep.: 129,5—131,5° bei 751 mm; 59—60° bei 65 mm; 37,2—40° bei 22 mm. Spec. Gew. = 0,743 bei 0°; = 0,734 bei 12,7°; = 0,725 bei 24,7°.

2. **Isobutylisoamyl** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 575).

Siedep.: 132°; spec. Gew. = 0,7247 bei 0°.

3. **Dimethyldiisopropylmethan** (?) $(CH_3)_2.C[CH(CH_3)_2]_2$ erhielt SILVA (*B.* 5, 984) aus Isopropyljodid und Natriumamalgam bei 140°. — Siedep.: 130°.

10. Dekane $C_{10}H_{22}$. 1. **Normaldekan** $CH_3(CH_2)_8.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ oder des Chlorids $C_{10}H_{20}Cl_2$ (dargestellt aus dem Keton $C_8H_{17}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B*, 15, 1695). Beim Behandeln eines Gemenges von Normaloktylbromid und Aethyljodid mit Natrium (LACHOWICZ, *A.* 220, 179).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —30 bis —32°. Siedep.: 63° bei 15 mm; 90° bei 50 mm; 107° bei 100 mm; 173° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7454 bei 0°; = 0,7342 bei 15°; = 0,7304 bei 20°; = 0,6690 bei 99,3° (K.).

Das im Petroleum vorkommende Dekan (PELOUZE, CAHOURS) ist wahrscheinlich Normaldekan. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 0,757 bei 16°. (P., C.) Siedep.: 67,5° bei 36 mm. Spec. Gew. = 0,764 bei 0°; = 0,753 bei 15,6°; = 0,739 bei 33,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 105).

2. **Sekundäre Dekane.** 1. Diisoamyl $(C_5H_{11})_2$ entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ) oder $C_5H_{11}Br$ (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602) und Natrium bei 140—150° oder durch Elektrolyse von capronsaurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 265).

Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,7413 bei 0° (WÜRTZ). Siedep.: 168° bei 751 mm (GRIMSHAW). Siedep.: 159,5° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7358 bei 9,8°/4°; = 0,6126 bei 159,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 200, 88). Siedep.: 157,1° bei 732,8 mm; spec. Gew. = 0,72156 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* 220, 172). Löslich in 12 Thln. kaltem Eisessig und in 5 Thln. Eisessig bei 65° (L.). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 3,579$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104).

2. Aktives Diamyl $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von aktivem Amyljodid mit Natrium (JUST, *A.* 220, 155).

Flüssig. Siedep.: 159—162°. Spec. Gew. = 0,7463 bei 22°. Stark rechtsdrehend; $[\alpha] = + 8,69°$.

3. Isobutylhexyl $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_6.CH_3$. Durch Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali (WÜRTZ, *J.* 1855, 575).

Siedep.: 150—160°.

4. Ein bei 155—162° siedendes Dekan soll aus Terpentinöl ($C_{10}H_{16}$) und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 275° entstehen (?) (BERTHELOT, *J.* 1869, 332).

5. Im Steinkohlentheeröl, neben Cumol u. s. w. — Siedep.: 171°; spec. Gew. = 0,7562 bei 15° (JACOBSEN, *A.* 184, 202).

11. Normalundekan $C_{11}H_{24} = CH_3(CH_2)_9.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Undecylsäure oder des Chlorids $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl und PCl_5) mit HJ (und Phosphor) auf 210—240° (KRAFFT, *B.* 15, 1697).

Schmelzp.: — 26,5°. Siedep.: 81° bei 15 mm; 96,5° bei 30 mm; 127° bei 100 mm; 194,5° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7559 bei 0°; = 0,7448 bei 15°; = 0,7411 bei 20°; 0,6816 bei 99° (gegen Wasser von 4°).

12. Normaldodekan $C_{12}H_{26} = CH_3.(CH_2)_{10}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Laurinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, 15, 1698).

Schmelzp.: — 12°. Siedep.: 98° bei 15 mm; 113,8° bei 30 mm; 145,5° bei 100 mm; 214,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7655 bei 0°; = 0,7548 bei 15°; = 0,7511 bei 20°; = 0,6930 bei 99,1°.

Offenbar ist mit Normaldodekan identisch das Dihexyl aus β-Hexyljodid mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). — Siedep.: 201°; spec. Gew. = 0,7738 bei 17°.

13. Normaltridekan $C_{13}H_{28} = CH_3(CH_2)_{11}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ oder des Chlorides $C_{13}H_{26}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ und PCl_5 dargestellt) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 210—240° (KRAFFT, *B.* 15, 1699).

Schmilzt bei — 6,2°. Siedep.: 114° bei 15 mm; 130° bei 30 mm; 142,5° bei 50 mm; 162,5° bei 100 mm; 234° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7715 bei 0°; = 0,7608 bei 15°; = 0,7571 bei 20°; = 0,7008 bei 99°.

Karbür $C_{13}H_{28}$ (oder wohl eher $C_{13}H_{26}$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoren $C_{13}H_{10}$ mit höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *A. ch.* [5], 7, 510). — Siedep.: 240°.

14. Normaltetradekan $C_{14}H_{30} = CH_3(CH_2)_{12}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1700).

Schmelzp.: + 4,5°. Siedep.: 129,5° bei 15 mm; 145,5° bei 30 mm; 158° bei 50 mm; 178,5° bei 100 mm; 252,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7753 bei 4,5°; = 0,7715 bei 10°; = 0,7645 bei 20°; = 0,7087 bei 99,2°.

Karbür $C_{14}H_{30}$ (oder richtiger $C_{14}H_{28}$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthracen $C_{14}H_{10}$ mit (100 Thln.) höchst koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 239). — Siedep.: 240°.

15. Normalpentadekan $C_{15}H_{32} = CH_3(CH_2)_{13}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$ oder des Chlorides $C_{15}H_{30}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1700).

Schmelzp.: 10°. Siedep.: 144° bei 15 mm; 160° bei 30 mm; 173° bei 50 mm; 194° bei 100 mm; 270,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7758 bei 10°; = 0,7724 bei 15°; = 0,7689 bei 20°; = 0,7136 bei 99,3°.

16. Hexadekane $C_{16}H_{34}$. 1. **Normal-Hexadekan** (Dioktyl) $CH_3(CH_2)_{14}.CH_3$. *Bildung.* Aus normalem Oktyljodid mit Natrium (ZINCKE, *A.* 152, 15). Bei der Destillation von Quecksilberdioktyl (EICHLER, *B.* 12, 1882). $Hg(C_8H_{17})_2 = (C_8H_{17})_2 + Hg$. Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1702).

Perlmutterglänzende Blättchen, schmilzt bei 21° und siedet bei 278° (Z.). Spec. Gew. = 0,7438 bei 15° (E.). Schmelzp.: 18°. Siedep.: 157,5° bei 15 mm; 174° bei 30 mm; 187,5° bei 50 mm; 208,5° bei 100 mm; 287,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7754 bei 18°; = 0,7707 bei 25°; = 0,7197 bei 99° (K.). Schmelzp.: 19—20° (LACHOWICZ, *A.* 220, 181).

	1. (Petroleum)		2. (3.) (Petroleum)		4. (Paraffin)		5.		6. 7.		8.		9.
	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.	Sp. Gew.	Sdp.	Spec. Gew.	Sdp.
C_3H_8	—	—	—25—30°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_4H_{10}	—	—	0°	0,624 (bei —1°)[3]	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_5H_{12}	30°	0,628(18°)	30,2°	—	—	—	—	—	—	—	30—40°	—	—
C_5H_{12}	—	—	37°	—	35—37°	—	32—35°	0,626(14°)	—	—	—	—	—
C_6H_{14}	—	—	61,3°	0,676 (0°)	—	—	—	—	60—64°	—	—	—	—
C_6H_{14}	68°	0,669(18°)	68,5°	0,689 (0°)	67—68°	0,6641 (14°)	68—70°	0,667(13°)	75°	—	68°	0,6745(18°)	—
C_7H_{16}	—	—	90,4°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C_7H_{16}	93°	0,699(16°)	98°	0,7085 (0°)	97—99°	0,6915 (18°)	96—98°	0,693(12°)	95—100°[6]	—	—	—	—
C_8H_{18}	117°	0,726(15°)	119,5°	—	—	—	118—120°	0,723(13°)	115—118°	0,728(0°)	119°	0,6945(18°)	—
C_8H_{18}	—	—	127,6°	—	122—125°	0,7207(15,5°)	—	—	—	—	—	—	—
C_9H_{20}	137°	0,741	150,8°	—	147—148°	0,7279(13,5°)	138—140°	0,744(13°)	134—137°	—	—	—	—
$C_{10}H_{22}$	161°	0,757(16°)	—	—	166—168°	0,7394(13,5°)	158—160°	0,758(14°)	155—157°	0,753(0°)	159°	0,7365(18°)	155—160°
$C_{11}H_{24}$	181°	0,766	—	—	—	—	176—178°	0,770(14°)	180—185°[6]	—	—	—	178—180°
$C_{12}H_{26}$	199°	0,778(20°)	195,8°	0,782 (0°)	193—195°	—	200°	0,784(14°)	—	—	202°	0,7568(18°)	195—198°
$C_{13}H_{28}$	219°	0,796(17°)	216,2°	0,791 (0°)	212—215°	—	—	—	—	—	—	—	215—220°
$C_{14}H_{30}$	238°	0,809(20°)	—	—	230—235°	—	—	—	—	—	—	—	234—238°
$C_{15}H_{32}$	260°	0,825(19°)	—	—	252—255°	—	—	—	—	—	—	—	258°
$C_{16}H_{34}$	280°	—	—	—	273—276°	—	280°	0,846(13°)	—	—	—	—	276—280°

2. **Diisooktyl** $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH(CH_3).C_6H_{13}$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus sekundärem Oktylbromid oder -jodid $C_6H_{13}.CH(CH_3)J$ mit Natrium (ALECHIN, Ж. 15, 175).

Bleibt bei — 30° flüssig. Siedep.: 267,5–269,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8022 bei 0°; = 0,7923 bei 14° (A.). Siedep.: 263—265°; spec. Gew. = 0,80011 bei 18° (LACHOWICZ, *A.* 220, 187).

17. **Normalheptadekan** $C_{17}H_{36} = CH_3(CH_2)_{15}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Margarinsäure (aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$ dargestellt) oder des Chlorides $C_{17}H_{34}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1702).

Schmelzp.: 22,5°. Erstarrt, nach dem Schmelzen, grofsblätterig oder zu hexagonalen Tafeln. Siedep.: 187,5° bei 30 mm; 201,5° bei 50 mm; 223° bei 100 mm; 303° bei 760 mm; Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7766 bei 22,5° (flüssig); = 0,7714 bei 30°; = 0,7245 bei 99°.

18. **Normaloktadekan** $C_{18}H_{38} = CH_3(CH_2)_{16}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1703).

Schmelzp.: 28°. Siedep.: 181,5° bei 15 mm; 200° bei 30 mm; 214,5° bei 50 mm; 236° bei 100 mm; 317° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7768 bei 28° (flüssig); = 0,7754 bei 30°; = 0,7685 bei 40°; = 0,7288 bei 99°.

19. **Normalnonadekan** $C_{19}H_{40} = CH_3(CH_2)_{17}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{19}H_{38}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1704).

Schmelzp.: 32°. Siedep.: 193° bei 15 mm; 212° bei 30 mm; 226,5° bei 50 mm; 248° bei 100 mm; 330° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7774 bei 32° (flüssig); = 0,7720 bei 40°; = 0,7323 bei 99,3°.

20. **Normaleikosan** $C_{20}H_{42} = CH_3(CH_3)_{18}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Chlorids $C_{20}H_{40}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{13}H_{27}.CO.C_6H_{13}$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1717).

Schmelp.: 36,7°. Siedep.: 205° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°): = 0,7779 bei 36,7° (flüssig); = 0,7487 bei 80,2°; = 0,7363 bei 99,2°.

21. **Normalheneikosan** $C_{21}H_{44} = CH_3(CH_2)_{19}.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Chlorides $C_{21}H_{42}Cl_2$ [dargestellt aus dem Keton $CO(C_{10}H_{21})_2$ mit PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718).

Schmelzp.: 40,4°. Siedep.: 215° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°): = 0,7783 bei 40,4° (flüssig); = 0,7557 bei 74,7°; = 0,7400 bei 98,9°.

22. **Normaldokosan** $C_{22}H_{46} = CH_3(CH_2)_{20}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{22}H_{44}Cl_2$ (aus dem Keton $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_{13}$ und PCl_5 dargestellt) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718).

Schmelzp.: 44,4°. Siedep.: 224,5° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7782 bei 44,4° (flüssig); = 0,7549 bei 79,6°; = 0,7422 bei 99,2°.

23. **Normaltrikosan** $C_{23}H_{48} = CH_3(CH_2)_{21}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{23}H_{46}Cl_2$ [aus Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$ und PCl_5 dargestellt] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1712).

Glänzende Blättchen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 47,7°. Siedep.: 234° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7785 bei 47,7° (flüssig); = 0,7570 bei 80,8°; = 0,7456 bei 98,8°.

24. **Normaltetrakosan** $C_{24}H_{50} = CH_3(CH_2)_{22}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{24}H_{48}Cl_2$ (dargestellt aus dem Keton $C_{17}H_{35}.CO.C_6H_{13}$ und PCl_5) mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1718).

Schmelzp.: 51,1°. Siedep.: 243° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7786 bei 51,1° (flüssig); = 0,7628 bei 76°; = 0,7481 bei 98,9°.

25. **Hexakosan** $C_{26}H_{54}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Cerotinsäure (NAFZGER, *A.* 224, 236). — Paraffinartige, ziemlich weiche Masse. Schmelzp.: 44°.

26. Normalheptakosan $C_{27}H_{56} = CH_3(CH_2)_{25}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorides $C_{27}H_{54}Cl_2$ [aus Myriston $(C_{13}H_{27})_2.CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1713).

Schmelzp.: 59,5°. Siedep.: 270° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7796 bei 59,5° (flüssig); = 0,7659 bei 80,8°; 0,7545 bei 99°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

27. Normalhentriakontan $C_{31}H_{64} = CH_3(CH_2)_{29}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorids $C_{31}H_{62}Cl_2$ [dargestellt aus Palmiton $(C_{15}H_{31})_2CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1714).

Schmelzp.: 68,1°. Siedep.: 302° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7808 bei 68,1° (flüssig); 0,7730 bei 80,8°; = 0,7619 bei 98,8°. Ziemlich schwer löslich in Aether.

28. Normalpentatriakontan $C_{35}H_{72} = CH_3(CH_2)_{33}.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorids $C_{35}H_{70}Cl_2$ [aus Stearon $(C_{17}H_{35})_2CO$ und PCl_5] mit HJ und Phosphor auf 240° (KRAFFT, *B.* 15, 1715).

Schmelzp.: 74,7°. Siedep.: 331° bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°): = 0,7816 bei 74,7° (flüssig); = 0,7775 bei 80,8°; = 0,7664 bei 99,2°. Schwer löslich in kochendem Aether.

Grenzkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur (s. Tab. S. 136): durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (4. THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (5. CAHOURS, *B.* 8, 981); — Destillation des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenanthols (6. AMATO, *J.* 1872, 352); — aus Amylalkohol und Zinkchlorid, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (7. WÜRTZ, *A.* 128, 225). Wir fügen hinzu die aus Petroleum (1. CAHOURS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; — 2. WARREN, *Z.* 1865, 668; *J.* 1868, 330; WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228; — 3. LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185), und aus den Destillationsprodukten der Bogheadkohle (8. WILLIAMS, *A.* 102, 126; 108, 384; 125, 106; 126, 103), und Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 103) enthaltenen, sowie beim Lösen von Spiegeleisen in Säuren (neben C_nH_{2n}) (9. CLOËZ, *Bl.* 30, 174) gebildeten Karbüre.

Petroleum (Erdöl, Naphta). Das Petroleum von Nordamerika besteht fast ausschliefslich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} (s. d.).

Das Petroleum von Baku (Kaukasus) enthält die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1818, 2028). — Eigenschaften und Bestandtheile des kaukasischen Rohpetroleums: MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 237, 307.

Das Petroleum von Boryslaw (Galizien) hält Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n-6} (FREUND, *A.* 115, 91) und die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (LACHOWICZ, *A.* 220, 188).

Paraffin, Solaröl, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Bogheadkohle u. a.) gewonnen. Der rohe Theer wird rektifizirt, wobei zunächst Oele übergehen und dann Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und hierauf rektifizirt. Es geht zunächst Benzin über (spec. Gew. = 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. = 0,825—0,830), hierauf schweres Oel (Schmieröl) und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit koncentrirter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. Das in der Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammengeschmolzen, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren Oelen enthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden. In grofser Menge wird gegenwärtig Paraffin aus (amerikanischem) Petroleum gewonnen. Es findet sich in den höher siedenden Antheilen, die als Rückstand bei der Bereitung von Leuchtölen erhalten werden.

Der *Ozokerit* in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tscheleken an der Ostküste des Kaspimeeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Nefte-gil genannt) ist ein fast reines Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man bleicht es direkt (*Ceresin*).

Einige natürliche Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin, wie z. B. das amerikanische. Das Rangoonöl (Birma) hält 6% Paraffin und 41% Leuchtöle.

Paraffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. Es zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf (parum affinis). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Durch

fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol werden Antheile erhalten, deren Schmelzpunkte zwischen 45 und 65° liegen. Die Analysen lassen nicht über die Formel entscheiden:

Berechnet für

	$C_{21}H_{44}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{27}H_{56}$	Mittel der Analysen
C	85,13	85,21	85,26	85,15
H	14,87	14,79	14,74	14,85
	100,00	100,00	100,00	100,00

(ANDERSON, *J.* 1857, 480).

Das Paraffin des Handels enthält meist etwa 1% Sauerstoff, der ihm durch Erhitzen mit Natrium, im Rohr, entzogen werden kann. Der im Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins schmilzt bei 37° und enthält $C_{20}H_{42}$, neben anderen Kohlenwasserstoffen. Durch Erhitzen mit PCl_5 kann daraus ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ dargestellt werden (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69). Spec. Gew. des Paraffins (Schmelzp.: 38°) bei 21° = 0,874 (BEILBY, *Soc.* 43, 388).

Durch Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (*A.* 106, 230) Körper, welche etwa den Formeln $C_{25}H_{46}Cl_6$ bis $C_{25}H_{37}Cl_{15}$ entsprechen. — GILL und MEUSEL (*Z.* 1869, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verdünnter Salpetersäure und erhielten *Cerotinsäure* $C_{27}H_{54}O_2$, Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpeterschwefelsäure entsteht aus Paraffin die **Paraffinsäure** $C_{13}H_{26}NO_5$(?) ein bei - 10° erstarrendes Oel vom spec. Gew. = 1,14 bei 14°, deren Salze amorph sind (CHAMPION, PELLET, *J.* 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, Paraffinsäure $C_{24}H_{48}O_2$, aber keine Cerotinsäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). Das Paraffin hält also wenigstens 24—27 Atome Kohlenstoff.

Durch längeres Erhitzen auf 150°, an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter Sauerstoffabsorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, *Z.* 1868, 500). In verschlossenen Gefäfsen einer hohen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}(C_5H_{10} bis $C_{11}H_{22}$) und C_nH_{2n+2}(C_5H_{12} bis $C_{11}H_{24}$) und noch höhere, feste, nicht unzersetzt flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1). — Verhalten des Paraffins: FILIPPUZZI, *J.* 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: SILVESTRI, *B.* 10, 293.

Leken C_nH_{2n}(?). *Vorkommen.* Im Ozokerit von der Insel Tscheleken (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1548. *Darstellung.* Man destillirt den Ozokerit im Vakuum, entfernt das erste ölige Destillat und krystallisirt die folgenden, festen Antheile wiederholt aus einem Gemisch von 10 Vol. Benzol und 3 Vol. absolutem Alkohol um.

Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 79°. Spec. Gew. = 0,9392. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. 1 Thl. löst sich bei 15° in 254,8 Thln. CS_2 und in 124,3 Thln. Benzol C_6H_6; bei 16° in 9534 Thln. Alkohol von 96%. Wird von verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Auch Chamäleonlösung wirkt kaum ein; durch angesäuerte Chamäleonlösung erfolgt aber totale Verbrennung. Brom wirkt auf Lekenlösungen nur langsam ein; beim Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100° erfolgt Substitution.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

(Alkylene.)

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} gehören zu den sogenannten „ungesättigten Verbindungen". In den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von den entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um ein Minus von H_2 unterscheiden, sind zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. In den folgenden, wasserstoffärmeren Reihen kommt die doppelte Bindung mehrfach vor, oder zwei C-Atome sind durch dreifache Bindung zusammengekettet. $C_3H_4 = CH_2:C:CH_2$ oder $= CH_3.C:CH$.

Eine allgemeine Eigenschaft ungesättigter Körper ist ihr Vermögen Wasserstoff, Wasser, Haloïde, Haloïdsäuren u. s. w. direkt aufzunehmen. Die mehrfache Bindung der C-Atome geht hierbei in einfache über. Besonders leicht erfolgt die Anlagerung von Brom. Von den Haloïdsäuren lagert sich HJ leichter als HBr und dieses wieder leichter als HCl an ungesättigte Körper an.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen:

1. Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ durch wasserentziehende Mittel (H_2SO_4, P_2O_5, $ZnCl_2$).
2. Aus den Haloïdestern $C_nH_{2n+1}J$ u. s. w. durch Kochen mit alkoholischem Kali, Ueberleiten über glühenden Kalk oder durch Erhitzen mit PbO auf 220—225° (ELTEKOW, *Ж.* 10, 89).

3. Aus den Haloïdderivaten $C_nH_{2n}Br_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} durch Behandeln mit Natrium (oder Zink). $C_3H_6.Br_2 + Na_2 = C_3H_6 + 2NaBr$. Aus den Haloïdderivaten $C_nH_{2n-1}Br$, $C_nH_{2n-1}J$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} durch Austausch des Haloïds gegen Wasserstoff oder durch Austausch des Haloïds gegen ein Alkoholradikal C_nH_{2n+1}. So erhält man beim Behandeln von Allyljodid $CH_2:CH.CH_2J$ mit Zink und Salzsäure Propylen. $CH_2:CH.CH_2J + H_2 = CH_2:CH.CH_3 + HJ$. Aus Bromäthylen und Zinkäthyl entsteht Butylen. $2C_2H_3Br + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_3.C_2H_5 + ZnBr_2$. Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Allyljodid und Methyljodid entsteht Butylen. $C_3H_5J + CH_3J + 2Na = C_3H_5.CH_3 + 2NaJ$.

4. Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zerfällt bei der Elektrolyse, in alkalischer Lösung, in CO_2, Wasserstoff und Aethylen. $C_2H_4(CO_2H)_2 = CO_2 + H_2 + C_2H_4$.

5. Während Aethyläther $C_2H_5O.C_2H_5$ von P_2O_5 nicht angegriffen wird, zerfällt Aethylisoamyläther durch P_2O_5 leicht in Aethylen und Amylen. $C_2H_5.O.C_5H_{11} = C_2H_4 + C_5H_{10} + H_2O$. Dieses Verfahren wird sich wahrscheinlich auf alle höheren, gemischten Aether anwenden lassen.

6. Durch Erhitzen von Trimethyläthylen C_5H_{10} mit Methyljodid und PbO auf 220° entstehen Hexylen und Heptylen:

$$C_5H_{10} + CH_3J = C_6H_{12} + HJ. \quad — \quad C_5H_{10} + 2CH_3J = C_7H_{14} + 2HJ.$$

7. Beim Auflösen von Gusseisen in HCl (Hahn, *A.* 129, 57; vrgl. Williams, *B.* 6, 834; Cloëz, *J.* 1873, 299; 1874, 304).

8. Bei der Zersetzung komplizirter organischer Verbindungen in der Hitze. So entsteht eine ganze Reihe Alkylene beim Erhitzen von Paraffin über den Siedepunkt desselben.

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} erfolgt am besten durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit P_2O_5 (Beilstein, Wiegand, *B.* 15, 1498) oder durch Behandeln der Jodide $C_nH_{2n+1}J$ mit alkoholischem Kali. Die höheren Homologen lassen sich bequem darstellen durch Destillation der Palmitinsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Diese Ester sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen beim Destilliren in Palmitinsäure und Alkylene, welche sich durch Waschen mit Kalilauge oder durch Destillation leicht trennen lassen. $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33} = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$.

Die Anfangsglieder der Reihe sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die höchsten Homologen sind fest. Die Karbüre C_nH_{2n} lösen sich kaum oder gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Cl, Br, J, HJ, HBr, HCl, HClO, NO_2, Chlorschwefel, SO_3 und H_2SO_4 verbinden sie sich direkt. Eine Anlagerung von Wasserstoff und von Wasser gelingt nur auf indirektem Wege.

Die Alkylene C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wenn sie mit Chlorzink oder starker Schwefelsäure zusammengebracht werden. Daher erhält man bei der Darstellung von Alkylenen durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit $ZnCl_2$ oder H_2SO_4, neben den Karbüren C_nH_{2n}, auch noch isomere Körper mit höherem Kohlenstoffgehalt. Es tritt hierbei eine Wechselwirkung ein zwischen dem gebildeten Alkylen und einem Theil des noch unveränderten Alkohols (Butlerow, *A.* 189, 65):

1. $C_4H_{10}O - H_2O = C_4H_8$
Trimethylcarbinol — Isobutylen.

2. $C_4H_8 + C_4H_{10}O = C_8H_{16} + H_2O$ und
Isobutylen Trimethylcarbinol — Isodibutylen

3. $C_8H_{16} + C_4H_{10}O - H_2O = C_{12}H_{24}$
Isotributylen.

Analog ist die folgende Bildung des Isodi- und -tributylens aus Isobutylen, Trimethylcarbinoljodid C_4H_9J und Kalk bei 100° (Lermontow, *A.* 196, 116):

1. $C_4H_8 + C_4H_9J - HJ = C_8H_{16}$ und 2. $C_8H_{16} + C_4H_9J - HJ = C_{12}H_{24}$
$(CH_3)_2.C:CH_2$ — $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$ — $(CH_3)_2.C:C[C(CH_3)_3]_2$
Isobutylen — Isodibutylen — Isotributylen.

$$(CH_3)_3.C[(OH) + H]CH:C(CH_3)_2 = (CH_3)_3.C.CH:C(CH_3)_2 + H_2O$$
Trimethylcarbinol — Isobutylen — Isodibutylen.

Auch die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} polymerisiren sich leicht, wie es scheint aber nur dann, wenn sie eine unsymmetrische Struktur besitzen (Anschütz, *B.* 12, 2076). $CH_2:CHBr$, $CH_2:CBr_2$ polymerisiren sich z. B. leicht, nicht aber CHBr:CHBr.

Vitriolöl löst Aethylen langsam in der Kälte, rasch bei 160—170°, unter Bildung von Aethylschwefelsäure. $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$. Kocht man die entstandene

Lösung mit Wasser, so entsteht Aethylalkohol. $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$. Es ist also durch diese Reaktion eine Addition von Wasser an Aethylen erfolgt. Propylen wird viel leichter als Aethylen von Vitriolöl absorbirt; beim Kochen der Lösung entsteht Isopropylalkohol, ein sekundärer Alkohol. $CH_3.CH:CH_2 + H_2SO_4 + H_2O = (CH_3)_2.CH.O.SO_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.CH.OH + H_2SO_4$. So verhalten sich alle Homologen des Aethylens; d. h. sie liefern bei der Vereinigung mit Wasser sekundäre oder tertiäre Alkohole. Nur das Aethylen liefert hierbei den primären Aethylalkohol.

Die höheren Homologen des Aethylens werden durch Vitriolöl leicht polimerisirt. Dafür giebt aber das Verhalten derselben gegen verdünnte Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) ein Mittel ab, um dieselben zu unterscheiden und zu trennen. Das Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ und das α-Methyläthyläthylen $(C_2H_5)C(CH_3):CH_2$ unterscheiden sich von ihren Isomeren dadurch sehr wesentlich, dass sie von jener verdünnten Schwefelsäure leicht absorbirt werden. Kocht man diese Lösungen, so entstehen die entsprechenden Alkohole $(CH_3)_3.C.OH$ und $(CH_3)_2.C(C_2H_5).OH$. Wie es scheint, kommt also wesentlich den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, in denen die Gruppe $R_2C:CH$ d. h. ein wasserstofffreies Kohlenstoffatom vorhanden ist, das Vermögen zu, von der verdünnten Schwefelsäure absorbirt zu werden.

Auch durch Salzsäure können isomere Alkylene getrennt werden, sofern manche von ihnen, schon in der Kälte, sich mit rauchender Salzsäure verbinden, andere aber erst in der Hitze. Bei der Anlagerung von HCl, HBr oder HJ an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (das Aethylen C_2H_4 ausgenommen) entstehen Salzsäureester von sekundären oder tertiären Alkoholen. $CH_3.CH:CH_2 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3$.

Die Anlagerungen von Wasserstoff an die Karbüre C_nH_{2n}, d. h. also die Umwandlung dieser Karbüre in Kohlenwassersoffe C_nH_{2n+2}, gelingt durch Erhitzen der Haloïdadditionsprodukte $C_nH_{2n}.Cl_2$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure. $C_2H_4.Cl_2 + 4HJ = C_2H_6 + 2HCl + J_4$.

Die niederen Glieder der Reihe C_nH_{2n} liefern bei der Oxydation (mit $KMnO_4$ oder CrO_3) Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_4$, daneben CO_2 und Ketone. Kaliumpermanganat giebt vorzugsweise zweibasische, Chromsäure besonders einbasische Säuren. In beiden Fällen werden aber dieselben Säuren gebildet. Stets erfolgt der Angriff durch das Oxydationsmittel am Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome (F. u. O. ZEIDLER, *A.* 197, 243). Koncentrirte Salpetersäure ist, in der Kälte, ohne Einwirkung.

Eine isomere Reihe von Karbüren bilden die Additionsprodukte C_nH_{2n} der aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Dieselben Kohlenwasserstoffe sind von BEILSTEIN und KURBATOW, (*B.* 13, 1818) im Petroleum von Baku und in kleiner Menge auch im amerikanischen Petroleum (*B.* 13, 2028) aufgefunden worden (vrgl. SCHÜTZENBERGER, JONIN, *J.* 1880, 435). [MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*Ж.* 15, 328) vermuthen, dass die Kohlenwasserstoffe des Petroleums von Baku blos isomer mit den Wasserstoffadditionsprodukten der Karbüre C_nH_{2n-6} sind]. Dieselben Kohlenwasserstoffe finden sich in der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 228). Sie sieden bei ähnlichen Temperaturen wie die ungesättigten Karbüre C_nH_{2n}, besitzen aber ein höheres specifisches Gewicht, liefern mit Brom Substitutions-, aber keine Additionsprodukte und gehen durch Salpeterschwefelsäure wieder in aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} über (WREDEN, *Ж.* 9, 253).

Ein Kohlenwasserstoff CH_2 (Methylen) existirt nicht. Statt seiner tritt bei den entsprechenden Reaktionen Aethylen C_2H_4 auf. So liefert Methylchlorid CH_3Cl, durch ein glühendes Rohr geleitet, HCl und Aethylen (PERROT, *A.* 101, 375). $2CH_3Cl = C_2H_4 + 2HCl$. Aus Methylenjodid CH_2J_2 und Alkalimetall entsteht kein Methylen (BUTLEROW, *A.* 111, 250); beim Erhitzen des Jodürs CH_2J_2 mit Kupfer und Wasser auf 100° erhält man CH_4 und C_2H_4 (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Auch aus Holzgeist und P_2O_5 entsteht kein Methylen.

Die Additionsprodukte der Haloïde und Haloïdsäuren an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind bei den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} beschrieben.

1. Aethylen (ölbildendes Gas, Elayl) $C_2H_4 = CH_2:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Weingeist mit Vitriolöl (DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT, LOUWRENBURGH, CRELL's chemische Annalen 1795 [2] 195, 310, 430). Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, daher im Leuchtgase (4—5 %). Beim Ueberleiten eines Gemenges von CS_2 und H_2S (oder PH_3) über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 108, 194). Ein isomeres Aethylen $CH_3.CH=$ (mit zwei freien Affinitäten) existirt nicht: aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Natrium entsteht gewöhnliches Aethylen (TOLLENS, *A.* 137, 311).

Darstellung. Man bringt in einen Kolben von 2—3 l Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, erhitzt auf 160—170° und lässt ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. H_2SO_4 nachtropfen. Das Gas wird durch H_2SO_4, Natronlauge und wieder H_2SO_4 gewaschen (ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64; 192, 244). Zur Darstellung kleiner

Mengen reinen Aethylens erwärmt man eine alkoholische Lösung von Aethylenbromid mit gekörntem Zink (Vorlesungsversuch, SABANEJEW, *Ж.* 9, 33).

Farbloses Gas, wird bei — 1,1° und einem Drucke von $42^1/_2$ Atmosphären flüssig. Siedep.: — 105° (CAILLETET, *C. r.* 94, 1224); — 102 bis — 103° (S. WROBLEVSKY, OLSZEWSKY, *M.* 4, 338). Kritische Temperatur: 13°. Aethylen wird flüssig bei + 1° und 45 Atmosphären, bei 4° und 50 Atmosphären, bei 8° und 56 Atmosphären, bei 10° und 60 Atmosphären Druck (CAILLETET). Spec. Gew. = 0,9784 (Luft = 1). 1 Vol. Wasser absorbirt bei t^0 = 0,25629 — 0,009 1363 . t + 0,000 188 108 . t^2 Vol. Aethylen (BUNSEN). Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) löst 3,59498 — 0,057 716 . t + 0,000 681 2 . t^2 Vol. (CARIUS, *A.* 94, 133). Brennt mit leuchtender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 341,4 Cal.; daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = — 9,4 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180). Spektrum: WESENDONCK, *P.* [2] 17, 449.

Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodirendes Gemenge. Detonirt heftig,selbst in der Kälte, mit stark ozonisirtem Sauerstoff (HOUZEAU, RENARD, *J.* 1873, 319). Für sich stark erhitzt zerfällt es in Kohle, H, CH_4 (MARCHAND; MAGNUS), sowie in C_2H_6, C_2H_2 (BERTHELOT, *A.* 139, 277). Durch den Induktionsfunken wird Aethylen in Acetylen C_2H_2 und H und dann in H und Kohle zerlegt (WILDE, *Z.* 1866, 735). Aethylen verbindet sich bei Glühhitze mit Wasserstoff zu Aethan (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 431; *Bl.* 39, 145). In Gegenwart von Platinschwamm erfolgt diese Vereinigung schon in der Kälte (DE WILDE, *B.* 7, 354). Ueberschüssiges Aethylen, mit Sauerstoff durch ein auf 400° erhitztes Rohr geleitet, liefert viel Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Aus C_2H_4 und CO_2 entsteht bei 400° Aldehyd (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482).

Wird von rauchender Salpetersäure vollständig absorbirt unter Bildung von Oxalsäure. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Salpetersäure zu Aethylennitrat $C_2H_4.N_2O_5$. Chromsäurelösung oxydirt erst bei 120° zu Aldehyd (BERTHELOT, *A.* 150, 373). Nach O. und F. ZEIDLER (*A.* 197, 246) entstehen bei der Oxydation von Aethylen mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 wesentlich Essigsäure und Oxalsäure, neben CO_2 und Ameisensäure.

Aethylen verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwickelung zu Karbylsulfat $C_2H_4.(SO_3)_2$. Rauchende Schwefelsäure absorbirt leicht Aethylen. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Aethylen bei 160—170° völlig absorbirt (BUTLEROW, *B.* 6, 193). Es entsteht hierbei Aethylschwefelsäure (FARADAY, HENNEL, *P.* 9, 21 und 14, 282). Mit SO_3HCl verbindet sich Aethylen, in der Kälte, zu Aethylschwefelsäurechlorid. Zugleich entsteht, infolge einer weiteren Einwirkung von SO_3HCl, Aethionsäurechlorid $SO_3H.C_2H_4.SO_2Cl$. Erwärmt man das Produkt der Einwirkung, so erhält man HCl und ein Oel $C_2H_4SO_3$, das bald erstarrt und mit Wasser in die Anhydride $C_2H_4SO_3$ der Isäthionsäure und $C_2H_6SO_5$ (das Anhydrid einer Säure $C_2H_8SO_6$) zerfällt (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566).

Aethylen verbindet sich mit koncentrirter Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei 100° zu C_2H_5J oder C_2H_5Br, aber nicht mit HCl (BERTHELOT, *A.* 104, 184; 115, 114). In Gegenwart von $AlBr_3$ verbindet sich Aethylen, schon bei 0°, mit HBr zu Aethylbromid; bei 60—70° wird daneben viel der Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$ (s. Butylen) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} gebildet. C_2H_4 wird von HClO absorbirt unter Bildung von salzsaurem Glykol (CARIUS, *A.* 126, 197). Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Chloressigsäure-Chloräthylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_4Cl$. Mit ClO_2 entsteht Chloressigsäure. Aus Aethylen und Chlorschwefel entstehen $C_2H_4.SCl_2$ und $(C_2H_4)_2.Cl_2S_2$.

Fluorboräthylen $C_2H_3BFl_2$. *Bildung.* Aus Aethylen und BFl_3 im Sonnenlicht bei 25—30° (LANDOLPH, *B.* 12, 1586). — Flüssig; Siedep.: 124—125°; spec. Gew. = 1,0478 bei 23°. Dampfdichte = 2,55 (ber. = 2,62). Zerfällt mit Wasser in Borsäure und einen leicht flüchtigen Körper (Aethylfluorid?).

Aethyleneisenchlorür $C_2H_4.FeCl_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus $FeCl_3$ und Aether bei 150° (KACHLER, *B.* 2, 510). — *Darstellung.* 5 g $FeCl_3$ werden in 50 g Aether gelöst und auf je 10 ccm Lösung 1 g Phosphor und 3 ccm CS_2 zugefügt. Man erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Rohr auf 100°. — Prismen oder lange, flache Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

$C_2H_4.FeBr_2.2H_2O$. *Darstellung.* C_2H_4 wird im Sonnenlicht in eine koncentrirte wässerige Lösung von $FeBr_2$ geleitet (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 420). — Schwach grünliche, sehr zerfliefsliche Krystalle

Aethylenplatinchlorür $C_2H_4.Pt.Cl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von $PtCl_4$ mit Alkohol (ZEISE, *Pogg.* 21, 497 u. 542; 40, 234). Bei der Absorption von C_2H_4 durch eine Lösung von $PtCl_2$ in koncentrirter HCl (BIRNBAUM, *A.* 145, 69). — *Darstellung.* 1 Thl. $PtCl_4$ und 10 Thle. Weingeist (spec. Gew. = 0,823) werden bis auf $^1/_6$ abdestillirt. Es verbleibt eine rothe Flüssigkeit, die beim Verdunsten im Vakuum $C_2H_4.PtCl_2$

hinterlässt. Wird die rothe Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen H_2O versetzt, filtrirt und dann $^1/_6$ Thl. Salmiak (oder $^1/_4$ Thl. KCl) darin aufgelöst, so erhält man, nach dem Verdampfen bis auf $^1/_3$ des Volumens, Krystalle des NH_4Cl- (oder KCl-) Doppelsalzes, welche man durch Lösen in wenig warmen Wassers und Verdunsten im Vakuum reinigt.

Aethylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist die wässerige Lösung beständig. Erwärmt man die wässerige Lösung mit überschüssigem Kali, so fällt ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. Durch Silberlösung wird aus der Lösung von Aethylenplatinchlorür, in der Kälte, nur ein Theil des Chlors als AgCl gefällt. Verbindet sich direkt mit NH_3, KCl, NH_4Cl.

Salze: BIRNBAUM. — $NH_3.C_2H_4.PtCl_2$. Wird durch Fällen des freien Aethylenplatinchlorürs oder seiner Doppelsalze mit $(NH_4)_2CO_3$ oder NH_3 als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. Geht durch Salzsäure in das Doppelsalz $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2$ über. — $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Citronengelbe, schiefe, rhombische Säulen. — $KCl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$. Gelbe, schiefe, rhombische Säulen, löslich in 5 Thln. mäfsig warmem Wasser, weniger in Weingeist. Schwärzt sich am Licht. Entwickelt bei 200° Aethylen. — $KBr.C_2H_4.PtBr_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 421). — $C_2H_4.(P[OC_2H_5]_3.PtCl_2)_2$. *Bildung.* C_2H_4 wird in eine alkoholische Lösung von $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2$ geleitet (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 103). Schwere, gelbe Flüssigkeit, unlöslich in H_2O. Entwickelt auf Zusatz von NH_3 oder PCl_3 Aethylen.

Aethyleniridiumchlorür. $NH_4Cl.C_2H_4.IrCl_2$ und $(C_2H_4.KCl)_2.IrCl_2$ entstehen aus Iridiumchlorid und absolutem Alkohol, unter Zusatz von KCl (oder NH_4Cl). Braunrothe, wasserhaltige Krystalle (SADTLER, *Bl.* 17, 54).

Aethylenchlorid $C_2H_4.Cl_2$ s. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ und **Aethylenchlorobromid** C_2H_4ClBr s. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Aethylenjodid $C_2H_4J_2$, **Aethylenchlorjodid** u. s. w. siehe Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

2. Propylene C_3H_6. 1. **Propylen** $CH_3.CH:CH_2$. *Bildung.* Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze. Namentlich wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther (Siedep.: 60—90°) (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch eine glühende Röhre geleitet werden. Beim Glühen eines Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97, 127). Aus Perchlormethan und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242). $2CCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$. Aus Bromoform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *J.* 1864, 470). $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$. Aus Dichloracetal und Zinkäthyl (PATERNÒ, *A.* 150, 134). $2C_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5.Cl + 2ZnO + ZnCl_2$. Aus $CH_3.CCl_2.CH_3$ und Natrium bei 130—150° (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Ebenso aus $CH_3.CBr_2.CH_3$ oder β-Dichlorpropan und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Thymol zerfällt beim Erwärmen mit P_2O_5 glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 616). Aus Isopropyljodid (ERLENMEYER, *A.* 139, 228) oder Normalpropyljodid (FREUND, *M.* 3, 633) und alkoholischem Kali. Aus Allyljodid $C_3H_5.J$ mit Zn und H_2SO_4 oder mit Hg + HCl (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 309). Durch Reduktion von Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Zinkstaub (CLAUS, *B.* 9, 696; vgl. dagegen BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1498). — *Darstellung.* Propylen wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allyljodid (aus Glycerin und PJ_2) gewonnen (BERTHELOT, LUCA; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 354). — Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granulirtes Zink fliefsen (LINNEMANN, *A.* 161, 54). Eine alkoholische Lösung von Allyljodid wird auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1550; empfehlenswerthes Verfahren, NIEDERIST, *A.* 196, 358). — 200 g Isopropylalkohol bleiben mit 650 g geschmolzenem $ZnCl_2$ 24 Stunden lang stehen und werden dann erhitzt (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 322). Man tröpfelt allmählich 4 Thle. Propylalkohol auf 3 Thle. P_2O_5 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1498).

Gas; spec. Gew. = 1,498. Bleibt bei —40° gasförmig; kann durch Druck kondensirt werden. Absoluter Siedepunkt: 93° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2], 26). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 507,3 Cal. und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = —9,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5], 23, 184). 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° = 0,446506 - 0,022075 . t + 0,0005388 . t² Vol. Propylen (THAN, *A.* 123, 187). Absoluter Alkohol löst 12—13 Vol.; koncentrirte Schwefelsäure 200 Vol. Propylen (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Die Lösung in Schwefelsäure giebt beim Kochen mit Wasser Isopropylalkohol.

Verbindet sich mit Haloïdsäuren (HJ u. s. w.) zu Estern des Isopropylalkohols. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit $CrO_3:CO_2$, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 249).

Polymere Formen des Propylens bilden sich beim Reduciren von Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). Man erhält ein bei 70—80° siedendes (C_6H_{12}?) und ein bei 330—340° ($C_{18}H_{36}$?) siedendes Produkt.

Propylenkaliumplatinchlorür $KCl.C_3H_6.PtCl_2 + H_2O$. Bildung. Propylen wird in eine salzsaure Lösung von $PtCl_2$ geleitet und dann mit KCl gefällt (BIRNBAUM, *A.* 145, 72). — Gelbe Tafeln.

2. **Trimethylen** $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (28 Thln.) Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$ mit (1 Thl.) Natrium (FREUND, *M.* 3, 626; vgl. dagegen REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). — Gas. Verbindet sich mit Brom (viel langsamer als Propylen) zu Trimethylenbromid. Verbindet sich mit HJ zu Normalpropyljodid.

3. Butylen C_4H_8. Existirt in drei isomeren Formen.

1. **Normal-(α-)Butylen** (Vinyläthyl, Aethyläthylen) $CH_3.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Butyljodid und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 3, 88; GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 179, 330; LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 164). Aus Bromäthylen C_2H_3Br und Zinkäthyl (WÜRTZ, *A.* 152, 21). Aus normalem Butylamin und salpetriger Säure, neben Butylalkohol (V. MEYER, *B.* 10, 136). — *Darstellung.* 100 g Normalbutyljodid, 200 g KHO und 150 g Alkohol (90%) werden im Wasserbade digerirt (S.).

Gas; im Kältegemisch kondensirbar. Siedep.: — 5°. Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid und mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$.

2. β-**Butylen** (Pseudobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen) $CH_3.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus sekundärem Butyljodid und alkoholischem Kali (LUYNES, *A.* 129, 200; 132, 275; LIEBEN, *A.* 150, 108). Entsteht, neben Isobutylen, beim Eintropfen von Isobutylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink (NEVOLE, *Bl.* 24, 122; LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23), und ebenso, neben weniger Normalbutylen, aus Normalbutylalkohol und $ZnCl_2$ (LE BEL, GREENE). Aus Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ und Kupfer (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure $C_5H_9BrO_2$ mit Sodalösung (PAGENSTECHER, *A.* 195, 113). $C_5H_9BrO_2 = C_4H_8 + HBr + CO_2$. Durch Erhitzen eines Gemenges von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *A.* 144, 235), neben wenig α- und γ-Butylen (GROSHEINTZ, *Bl.* 29, 201). Bei dieser Reaktion müsste eigentlich Normalbutylen entstehen. Durch eine molekulare Umlagerung geht aber das α-C_4H_8 in β-C_4H_8 über. $CH_3.J + CH_2:CH.CH_2J + 2Na = CH_3.CH_2.CH:CH_2$ ($= CH_3.CH:CH.CH_3$)$+ 2NaJ$. (Das Gleiche findet bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Isobutylalkohol statt). — *Darstellung.* Man lässt Isobutylalkohol auf erhitztes Chlorzink tropfen und leitet die Gase durch Schwefelsäure, welche mit ½ Vol. Wasser verdünnt ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet β-Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es mit Natrium (LE BEL, GRENE, *Bl.* 29, 306).

Siedep.: + 1° bei 741,4 mm (LIEBEN). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei — 13,5° (PUCHOT, *Bl.* 30, 188). Erstarrt im Vakuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (LUYNES, *A.* 133, 198). Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid.

3. γ-**Butylen** (Ditetryl, Isobutylen, unsymmetrisches Dimethyläthylen) $(CH_3)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Fette (FARADAY, *P.* 5, 303). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (WÜRTZ, *A.* 104, 249; BUTLEROW, *A.* 145, 277), neben C_2H_4, C_3H_6. Ebenso aus Ligroïn (Siedep.: 60—90°), neben C_3H_6 (PRUNIER, *J.* 1873, 347). Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (WÜRTZ giebt für das Bromid $C_4H_8.Br_2$ den Siedep.: 158°, während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). Aus tertiärem Butyljodid oder Isobutyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *A.* 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O) (BUTLEROW). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ entsteht nur wenig Isobutylen, sondern hauptsächlich Pseudobutylen (NEVOLE, *Bl.* 24, 122). — *Darstellung.* Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Thle. H_2SO_4; 1 Thl. H_2O) und Sand (LERMONTOW, *A.* 196, 117). Das Verfahren von PUCHOT (*A. ch.* [5] 28, 508) Isobutylalkohol mit einem Gemenge von H_2SO_4, K_2SO_4 und Gyps zu erhitzen, liefert ein Gemenge von Pseudobutylen und Isobutylen (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 510). Man lässt in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thln.; SAYTZEW) und 3 Thln. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodid einfliefsen und erwärmt (BUTLEROW, *Z.* 1870, 238).

Gas; wird bei 15—18° unter 2—2½ Atmosphären Druck flüssig. Siedep.: — 6° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 236). Absoluter Siedep.: 150,7° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2], 27). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem Butyljodid C_4H_9J, und ebenso mit HCl. Ein Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. H_2O absorbirt das Butylen vollständig; bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Von Vitriolöl, das mit ⅕ seines Gewichtes an Wasser verdünnt ist, wird Isobutylen wesentlich in Triisobutylen $C_{12}H_{24}$ (s. S. 153) umgewandelt. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$:CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit CrO_3 daneben noch Aceton (F. und O. ZEIDLER, *A.* 197, 251). Liefert mit Chlor kein Isobutylenchlorid, sondern Isobutenylchlorid und Isocrotylchlorid C_4H_7Cl (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 488).

Verbindung $C_4H_8.AlCl_3$. *Bildung.* Beim Ueberleiten eines Gemenges von Aethylen und trocknem Chlorwasserstoff über Aluminiumchlorid bei 100° (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 97). — Gleicht der analogen Aluminiumbromidverbindung.

Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$. *Bildung.* Entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in, mit $AlBr_3$ versetztes, Petroleumhexan (Siedep.: 67—70°), kaukasisches Petroleum oder Paraffin; ebenso aus HBr, $AlBr_3$ und Aethylbromid und beim Einleiten von HBr und C_2H_4 in Aluminiumbromid bei 60—70° (GUSTAVSON, *B.* 14, 2619; *Ж.* 16, 95, 214).

Die Bildung obiger Verbindung wird durch Erwärmen (auf 100—110°) wesentlich beschleunigt. Der Bromwasserstoff kann, bei der Reaktion, durch Brom oder Alkylbromide (Aethylbromid) ersetzt werden. Gleichzeitig zerfallen die angewandten Körper (Ligroïn, Petroleum) unter Abgabe von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die wesentlich aus C_nH_{2n+2} bestehen und nur eine kleine Menge wasserstoffärmerer Produkte C_nH_{2n} enthalten. Lässt man indessen die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so erhöht sich die Menge der Karbüre C_nH_{2n}. Ein Gemisch von Sumpfgas und HBr wird beim Durchleiten durch $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ bei 150° nicht verändert.

Orangefarbene dicke Flüssigkeit. Bleibt bei —15° flüssig. Spec. Gew. = 2,05—2,10 bei 0°. Zersetzt sich oberhalb 120° unter Entwicklung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Löslich in CCl_4, $CHBr_3$, C_2H_5Br, $C_2H_4.Br_2$, C_2Br_6; diese Lösungen entwickeln aber, schon in der Kälte, HBr. Mit Aethylbromid in jedem Verhältniss mischbar. Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die bei 150—300° und darüber sieden. Aethylen wirkt nicht auf die Verbindung ein; ein Gemenge von C_2H_4 und HBr erzeugt aber, schon bei 0°, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Einwirkung von Aethylbromid auf die Verbindung C_4H_8. $AlBr_3$. Methylbromid, Normal- und Isopropylbromid, sowie Isobutylbromid erzeugen mit $AlBr_3.C_4H_8$: Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, HBr und kohlenstoffreichere Aluminiumbromidverbindungen als $C_4H_8.AlBr_3$. Verbindet sich direkt mit 3 Mol. Benzol, 3 Mol. Aether und mit SO_2. Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} u. s. w., die an der Luft theilweise verharzen.

4. Amylene C_5H_{10}.

Existirt in fünf isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus Fuselöl. Da dieses wesentlich aus Isobutylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$ besteht, so sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf dasselbe das Amylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ entsteht. Statt dessen erhält man aber ein Gemenge von Trimethyläthylen $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ und a-Methyläthyläthylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192; ELTEKOW, *Ж.* 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, dass im Fuselöl, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$ enthalten ist. Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ wird nur sehr wenig des korrespondirenden Isobutylens, sondern wesentlich Pseudobutylen, erhalten. Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isoamyljodid verlauft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwartenden Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$, auch noch das Amylen $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$.

Die Amylene, wie überhaupt Alkylene mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, können dadurch leicht in isomere Formen übergeführt werden, dass man sie an HJ bindet und aus dieser Verbindung, durch Behandeln mit alkoholischem Kali, wieder abscheidet. Bei der Anlagerung von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, und wird nun wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom entnommen (SAYTZEW, *A.* 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit HJ das Jodid des Methylisopropylcarbinols. $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3$, und dieses zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und Trimethyläthylen. $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3 = HJ + (CH_3)_2.C:CH.CH_3$.

1. **Normales Amylen** (Propyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Allyljodid und Zinkäthyl (?) (WÜRTZ, *A.* 123, 203; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist eine komplicirte: es entstehen zugleich C_2H_4, C_3H_6, C_5H_{12}, C_6H_{10}, $C_{10}H_{20}$. Das Amylen konnte nicht rein abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180°. Es ist daher möglich — obgleich nicht sehr wahrscheinlich — dass, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion nicht das normale Amylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen $CH_3.CH:CH.C_2H_5$ gebildet wurde. [Aus Methyljodid, Allyljodid und Natrium entsteht nicht Methylallyl $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, sondern Pseudobutylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (s. oben)]. Aus normalem Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 190—200°, neben Amylacetat (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269). Aus Fuselöl und $ZnCl_2$, neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192).

Flüssig; Siedep.: 39—40°. Verbindet sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem Gemenge von 2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O (W.). Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (O. und F. ZEIDLER, *A.* 197, 253).

2. **Isopropyläthylen** $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (?) (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Aus Isoamyljodid mit alkoholischem Kali, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY), *A.* 190, 358; vergl. FLAWITZKY, *A.* 179, 340). Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. Oder man leitet in das gemengte Amylen bei —20° Jodwasserstoffgas. Nur das Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ.

Siedep.: 21,1°—21,3°. Verbindet sich nicht mit HJ bei —20°, wohl aber nach 24-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zu Methylisopropylcarbinoljodid.

3. **Symmetrisches Methyläthyläthylen** $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Jodid des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 373; 179, 302) oder Methylpropylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ zerfällt durch Soda, schon bei 0°, in CO_2, HBr und s-Methyläthyläthylen (FITTIG, *A.* 200, 30). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 245) ist wahrscheinlich Methyläthyläthylen. $3Zn(C_2H_5)_2 + 2CHCl_3 = 2C_5H_{10} + 2C_2H_6 + 3ZnCl_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodid, 1 Thl. KHO und $1\frac{1}{2}$ Thl. Alkohol.

Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°).

4. **Unsymmetrisches Methyläthyläthylen** $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C:CH_2$. *Bildung.* Aus Isoamyljodid und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen; aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und $ZnCl_2$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 366). Aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols mit alkoholischem Kali (LE BEL, *Bl.* 25, 546).

Siedep.: 31—32°; spec. Gew. = 0,670 bei 0° (LE BEL). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloïdäthern des Dimethyläthylcarbinols. Werden diese mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trimethyläthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O).

5. **Trimethyläthylen** (Gewöhnliches Fuselölamylen) $(CH_3)_2.C:CH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BALARD, *A. ch.* (1844) [3], 12, 320; FRANKLAND, *A*, 74, 41), neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus dem Jodid des Dimethyläthylcarbinols (JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275) oder des Methylisopropylcarbinols (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethylisoamyläther und P_2O_5 (FLAWITZKY, *A.* 169, 206), neben Aethylen (ZEIDLER, *A.* 186, 253). — *Darstellung des rohen Fuselölamylens.* $1\frac{1}{2}$ Thle. grob gepulvertes, vorher geschmolzenes $ZnCl_2$ werden mit 1 Thl. Fuselöl übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man aus dem Sandbade (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydride C_5H_{12} bis $C_{10}H_{22}$ und die Alkylene C_5H_{10} bis $C_{10}H_{20}$. — Man schüttelt, unter guter Kühlung, käufliches Amylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O), gieſst die saure Schicht ab, versetzt sie mit Wasser und destillirt. In das Destillat gehen reines Trimethyläthylen und tertiärer Amylalkohol über. Dieser liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) auf 100° ebenfalls reines Trimethyläthylen (ELTEKOW, *Ж.* 14, 379).

Siedep.: 36—38°; spec. Gew. = 0,6783 bei 0° (LE BEL, *B.* 25, 547). Siedep.: 36,8° bei 752,7 mm; spec. Gew. bei 36,8° = 0,6353; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 4,852$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 65). Geht durch $ZnCl_2$ oder koncentrirte Schwefelsäure leicht in polymere Formen über und ebenso durch BFl_3 (LANDOLPH, *B.* 12, 1584). Verbindet sich mit HJ u. s. w. zu Estern des Dimethyläthylcarbinols. Ein Gemenge von

2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und destillirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über.

Amylene verschiedener Abstammung. 1. Aus gechlortem Isoamylchlorid $C_5H_{10}Cl.Cl$ und Natrium (BUFF, *A.* 148, 349). — Siedep.: 28—30°; spec. Gew. = 0,679 bei 0°. Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

2. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 34,5—35,6°.

3. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 7). — Siedep.: 35—37°.

4. Bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge zweier Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich, bereits in der Kälte, mit HCl und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$ oder $(C_2H_5)C(CH_3):CH_2$. Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch das Amylen und dann durch ein auf 180° erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu Methylpropylcarbinolchlorid und ist also $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$ oder $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (LE BEL, *Bl.* 17, 3; 18, 166).

5. Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 227). — Siedep.: 35—40°.

ZEIDLER (*A.* 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydationsmittel. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und $ZnCl_2$, b) aus Amyljodid und Kali und c) aus Aethylamyläther und P_2O_5 benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kaliumhypermanganat erzeugt, in alkalischer Lösung, mit a- oder b-Amylen: CO_2, Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure: mit c-Amylen: CO_2, Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung entsteht aus a-C_5H_{10} oder b-C_5H_{10}: Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt a- oder b-Amylen zu CO, CO_2, Essig, Propion- und Buttersäure, c-Amylen zu CO_2, Ameisen- und Propionsäure.

Verbindungen des Amylens. Zur Darstellung der nachfolgenden Derivaten diente meistens ein aus Fuselöl und $ZnCl_2$ bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unentschieden, von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es gewiss mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

Amylen und Nitrosylchlorid NOCl verbinden sich direkt. Die Verbindung $C_5H_{10}NOCl$ krystallisirt und geht bei der Reduktion in Amylamin $C_5H_{11}.NH_2$ über (TÖNNIES, *B.* 12, 169).

Amylenkaliumplatinchlorür $C_5H_{10}.PtCl_2.KCl + H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit $PtCl_4$ und Fällen mit Chlorkaliumlösung (BIRNBAUM, *A.* 145, 73). — Gelbe Blättchen, in Wasser ungemein leicht löslich.

Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}.ClS)_2$. *Bildung.* Aus Amylen und ClS (GUTHRIE, *A.* 113, 270).

Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei 12°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht, beim Erwärmen unter 100°, Disulfamylenoxydhydrat. $C_{10}H_{20}S_2Cl_2 + 2NH_3 + 2H_2O = C_{10}H_{22}S_2O_2 + 2NH_4Cl$. Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei 8°.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit PbO entsteht Disulfamylenoxyd $C_{10}H_{20}S_2O$, eine farblose, widerlich riechende, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei 13° (GUTHRIE, *A.* 113, 283). Ebenso wirkt Natriumalkoholat.

Beim Destilliren über Aetzkali liefert Amylenchlorosulfid Amylen und Fusyldisulfid $C_{10}H_{18}S_2$, eine bei 112° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei 13° (G., *A.* 113, 286). — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich Amylensulfid $(C_5H_{10}S)_2$.

Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit KCN oder KSCN entstehen Amylendithiocyanid $(C_5H_{10}CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei 13°), resp. Amylendithiodithiocyanid $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei 13°) (*A.* 121, 112).

Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorosulfids ein unter Bildung von $C_{14}H_{30}S_2 = (C_5H_{10}.C_2H_5.S)_2$, eine bei 240—250° siedende Flüssigkeit.

Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit koncentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über Nitroxamylen-Nitroxysulfid $C_{10}H_{18}(NO_2)_2S$ (GUTHRIE, *A.* 121, 118).

Leitet man Chlorgas in Amylensulfochlorid, so entsteht Tetrachloramylenchlorosulfid $C_{10}H_{14}Cl_8S_2 = (C_5H_7Cl_4)_2S_2$, eine hellgelbe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei 16° (GUTHRIE, *A.* 116, 244).

Amylendichlorosulfid $C_5H_{10}Cl_2S$. *Bildung.* Aus Amylen mit SCl_2 bei 0° (GUTHRIE, *A.* 113, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei 14°.

5. Hexylene C_6H_{12}. 13 isomere Formen möglich.

1. *α*- oder **Normalhexylen** (Butyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (MORGAN, *A.* 177, 305; SCHORLEMMER, *A.* 199, 141).

Verbindet sich mit rauchender Salzsäure erst bei 100° zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°).

Wahrscheinlich ist auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normalhexylen: aus zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A.* 132, 306); bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 108, 384); aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 8).

2. *β*-**Hexylen** (s-Methylpropyläthylen) $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CH_3$ (HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 62). *Bildung.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 141) oder sekundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (MORGAN, *A.* 177, 305; CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 525) und alkoholischem Kali.

Siedep.: 67° bei 737,9 mm; spec. Gew. = 0,6997 bei 0° (H., S.). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1152; DOMAC, *M.* 2, 313). Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) und mit $KMnO_4$ (DOMAC). Die Salpetersäure wirkt erst bei 85—90° leicht ein und erzeugt dann daneben noch Bernsteinsäure; $KMnO_4$ wirkt schon in der Kälte ein. Beim Behandeln von Hexylen mit ClO_3 entstehen ebenfalls Essig- und Buttersäure, aber daneben als Hauptprodukt ein nur im Vakuum unzersetzt siedendes Oel $C_6H_{11}ClO$ (?), welches beim Behandeln mit Eisessig und Eisen in sekundären Hexylalkohol übergeht (DOMAC, *A.* 213, 124). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$. Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyljodid (Siedep.: 167—168°) und mit HClO zu dem sekundären Alkohol $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH(OH).CH_3$. Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

3. **Pseudobutyläthylen** $(CH_3)_3.C.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Pinakolinjodid und Silberacetat oder bei der Destillation des Jodids mit Wasser (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

Siedep.: 70°. Bildet mit Brom ein krystallisirtes Bromid $C_6H_{12}.Br_2$. Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinjodid ?).

4. **Tetramethyläthylen** $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylpseudobutyläthylen C_7H_{14}, bei 7—8stündigem Erhitzen von 10—12 g. Trimethyläthylen C_5H_{10} mit (1 Mol.) CH_3J und etwas mehr als der theoretischen Menge Bleiglätte auf 220—230° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 380). Aus Dimethylisopropylcarbinoljodid und alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 196, 124).

Siedep.: 73°; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung, in der Kälte, nur Aceton (P.) und daneben Essigsäure und etwas Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$ (BUTLEROW, *Ж.* 11, 219). Beim Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf 60° entsteht Dihexylen.

5. **Dimethyläthyläthylen** $(CH_3)_2.C:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Jodid des Dimethylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWEIN, *A.* 195, 255).

Siedep.: 65 bis 67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0°, = 0,687 bei 19°. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein bei 142° siedendes Jodid, welches mit Ag_2O wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

6. *α*-**Methyläthylpropylen** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3.CH_2\end{matrix}\!\!>\!C:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus Methyldiäthylcarbinoljodid mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, *J.* 1872, 350). Entsteht, neben C_6H_{14} und $C_6H_{13}.OH$, beim Behandeln von Methyl-*β*-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$ mit Eisessig und Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 313).

Siedep.: 69,5—71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,712 bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWEIN, *A.* 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu Methyldiäthylcarbinoljodid. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Ketone ($CH_3.CO.C_2H_5$?).

7. **Hexylene aus Erdpech.** Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholischem Kali, so entstehen die beiden oben beschriebenen (*α*- und *β*-)Hexylene, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso verhält sich das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn gewonnen wird (LE BEL, *Bl.* 18, 167). Das in der Kälte mit HCl verbindbare Hexylen liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115—117°, das andere ein Chlorid vom Siedep.: 122—124°.

8. **Hexylen aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 228).
Siedep.: 60—70°. Derivate: $C_6H_{12}.HJ$ (Siedep.: 130—150°); $C_6H_{12}.H_2O$ (Siedep.: 130°); $C_6H_{12}.Br_2$ (Siedep.: 190—200°).

9. **Aus Propylen** (Dipropylen). *Bildung.* Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep.: 70—80°.

10. Durch Destillation der **Kalkseife aus Fischthran.** — Siedep.: 64—65°; spec. Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228).

11. Im **Harzöl** (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 227). — Siedep.: 67—70°.

12. **Hexahydrobenzol.** Siehe Benzol C_6H_6.

6. Heptylene C_7H_{14}.

1. **Normales Heptylen** $CH_3(CH_2)_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Normalheptan durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, *A.* 136, 267; 166, 176), oder durch Ueberleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307). Aus rohem Chlorheptan $C_7H_{15}Cl$ entstehen so zwei Heptylene, von denen sich eins, schon in der Kälte, mit rauchender Salzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthylidenchlorid und Natrium (LIMPRICHT, *A.* 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalheptylen.
Siedep.: 98—99°; spec. Gew. = 0,7026 bei 19,5° (SCH.). Verbindet sich bei 120°, nicht in der Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodid des Methylamylcarbinols (M.). Verbindet sich mit Wasser (LE BEL, *J.* 1875, 261).

2. **β-Heptylen** $CH_3(CH_2)_3.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Aus sekundärem Heptylchlorid (durch Chloriren von Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kaliumacetat (SCHORLEMMER, *A.* 166, 177), oder glühenden Aetzkalk (MORGAN, *A.* 177, 307).
Siedep.: 98°. Verbindet sich, bereits in der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Valeriansäure (SCHORLEMMER, THORPE, *A.* 217, 151).

3. **Aus Aethylisoamyl und Petroleumheptan** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ (?) (GRIMSHAW, *A.* 166, 167; SCHORLEMMER, *A.* 166, 177). Beim Zerlegen von gechlortem Aethylisoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei 160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich mit Salzsäure, schon in der Kälte, zu einem Chloride $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (?) (Siedep.: 140—142°) verbindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene: 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 16°.
Aus Methylisoamylcarbinoljodid entsteht beim Behandeln mit alkoholischem Kali (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75—80° (ROHN, *A.* 190, 314). Es ist vielleicht $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$

4. **Pseudoheptylen** $(CH_3)_2.C:CH.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxyisocaprylsäure $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H$ mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 180° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols mit alkoholischem Kali (PAWLOW, *A.* 173, 194).
Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 0,7144 bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der Kälte, leicht mit HJ zu dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols.

5. **Aus Methyläthylpropylcarbinol** (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 90—95°.

6. **Heptylen aus Methyläthylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2.C:C\begin{smallmatrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2.CH_3\end{smallmatrix}$ (PAWLOW, *B.* 9, 1311). — Siedep.: 75—80° (P.). Siedep.: 92—95° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,7355 bei 0°; = 0,7188 bei 21° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). Giebt ein flüssiges Bromid.

7. **a-Methylpseudobutyläthylen** $(CH_3)_3C.C(CH_3):CH_2$. Aus Pentamethyläthyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Ж.* 7, 44.) Beim Erhitzen von Trimethyläthylen C_5H_{10} mit CH_3J und PbO auf 225° (s. Tetramethyläthylen) (ELTEKOW, *Ж.* 14, 382).
Siedep.: 78—80°. Riecht nach Campher und Terpentinöl. Verbindet sich begierig mit HJ zu Pentamethylätholjodid. Geht mit Wasser, etwas Salpetersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthol über. Das Bromid $C_7H_{14}.Br_2$ liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser einen Aldehyd $C_7H_{14}O$.

8. **Aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *Bl.* 5, 307 [1863]). — Siedep.: 80—85°. Das Bromid $C_7H_{14}.Br_2$ siedet bei 110° bei 20 mm.

9. **Heptylen in der Harzessenz.** *Darstellung.* Wird vom beigemengten Toluol u. s. w. durch Schütteln mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und dann mit 1/5 Vol. rauchender Schwefelsäure getrennt (RENARD, *Bl.* 39, 540). — Siedep.: 95—98°. Spec. Gew. = 0,742.

10. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (kor.).

11. Bei der trocknen Destillation **bituminöser Schiefer** (LAURENT, *A.* 25, 284). — Siedep.: 80—85°.

12. **Im Steinöl von Amiano** (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresber.* 21, 470). Siedep.: 80—88°.

13. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, *A.* 117, 77). — Siedep.: 95—100°.

14. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 11). — Siedep.: 94—97°.

15. **Hexahydrotoluol** siehe Toluol C_7H_8.

7. Oktylene (Caprylen) C_8H_{16}.

1. **Normales Caprylen** (?) $CH_3(CH_2)_5.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus normalem Oktylalkohol mit Jod und rothem Phosphor (MÖSLINGER, *A.* 185, 52).

Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 0,7217 bei 17° (M.). Siedep.: 124,6° bei 769,6 mm; spec. Gew. bei 124,6° = 0,6306; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,080 (R. SCHIFF, *A.* 223, 65). Kritische Temperatur: 298,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

2. s-**Diisopropyläthylen** $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Diisopropylglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° ein Jodid, aus welchem durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali Diisopropyläthylen hervorgeht (FOSSECK, *M.* 4, 673).

Flüssig. Siedep.: 116—120°. Absorbirt heftig Brom.

3. **Diisobutylen** $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure (BUTLEROW, *A.* 189, 44). Aus Isobutylen + Trimethylcarbinoljodid und CaO bei 100° (LERMONTOW, *A.* 196, 118).

Darstellung. 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) und 1 Vol. flüssiges Isobutylen werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach einem bis zwei Tagen) Lösung eingetreten ist, einen Tag lang auf 100° erhitzt. — 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (derselben Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf 100° erwärmt. I. $(CH_3)_3.COH = (CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O$ und II. $(CH_3)_2.C:CH_2 + (OH).C(CH_3)_3 = H_2O + (CH_3)_2.C:CH.C(CH_3)_3$.

Siedep.: 102,53° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei 0°, = 0,715 bei 25°. In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei 100° zu Estern des Isodibutols $(CH_3)_3.C.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Chromsäuregemisch oxydirt, in der Kälte, wesentlich zu Aceton und zu Trimethylessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Oktylsäure und ein Keton $(CH_3)_3.C.CH_2.CO.CH_3$ gebildet. Mit Kaliumpermanganat entstehen, neben etwas Trimethylessigsäure, Oxyoktenol $C_8H_{16}O_2$ und Oxyoktylsäure $C_8H_{16}O_3$.

4. **Aus Methylhexylcarbinol** (aus Ricinusöl) und $ZnCl_2$ (BOUIS, *A.* 92, 396).

Siedep.: 125°; spec. Gew. = 0,723 bei 17°. Entsteht auch bei der Destillation von sekundärem Oktylbromid $CH_3.CH(C_6H_{13})Br$ oder beim Behandeln dieses Bromids mit alkoholischem Kali (LACHOWICZ, *A.* 220, 185). Siedep.: 122,4° bei 739 mm. Spec. Gew. = 0,7222 bei 20°. Ist vielleicht identisch mit normalem. Bei anhaltendem Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° siedendes Metaoktylen $(C_8H_{16})x$; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (BOUIS).

5. **Aus Pelargonsäure** durch Destillation mit Natronkalk (CAHOURS, *J.* 1850, 402). Siedep.: 105—110°; spec. Gew. = 0,708 bei 16°.

6. **Aus gechlortem Petroleumoktan** (Siedep.: 119°) mit Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 125, 113) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 115—117° (SCH.), 118—120° (P., C.).

7. **Aus Fuselöl und** $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 230). — Siedep.: 120°.

8. **Oktylen in der Harzessenz** (RENARD, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 120—123°. Spec. Gew. = 0,764.

9. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *A.* 1868, 230). — Siedep.: 125,2° (kor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0°.

10. **Durch Lösen von Gusseisen in HCl** (CLOËZ, *B.* 7, 823). — Siedep.: 118—124°.

11. **Aus gechlortem Diisobutyl** mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200°, neben Oktylacetat (CARLETON, *B.* 10, 908). — Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,7526 bei 16°.

12. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 14). — Siedep.: 122—125°.

13. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, *A*, 117, 77). — Siedep.: 122–125°; spec. Gew. = 0,737 bei 20°.

14. **Hexahydroxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10}.

Oktonaphten. MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*Ж*. 15, 329) halten den Kohlenwasserstoff (Oktonaphten) C_8H_{16} im kaukasischen Petroleum für verschieden vom Hexahydroisoxylol. Zwar besitzt jener Kohlenwasserstoff denselben Siedepunkt (119° kor.), dasselbe spec. Gew. (0,7714 bei 0°; 0,7582 bei 17°) wie Hexahydroisoxylol und zeigt auch das gleiche Verhalten gegen Brom und Chromsäure aber beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure liefert Oktonaphten nur so wenig (0,5%) Trinitroisoxylol, dass M. und O. annehmen, die Bildung desselben rühre von einem Rückhalt des im Petroleum befindlichen Isoxylols her. Von diesem Isoxylol könne das Oktonaphten, weder durch Fraktioniren (Siedepunkt des Isoxylols: 140°), noch durch anhaltendes Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, befreit werden (?). — Brom wirkt, in der Kälte, nicht auf Oktonaphten ein; beim Erwärmen entweicht HBr.

15. **Aus Anethol** $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 260° ein bei 150° (?) siedender Kohlenwasserstoff C_8H_{16} (LANDOLPH, *B.* 9, 725).

8. Nonylen C_9H_{18}.

1. **Aus Fuselöl** und $ZnCl_2$ (WÜRTZ, *A.* 128, 232). — Siedep.: 140°.

2. **Aus Oenanthol** und Kalk (FITTIG, *A.* 117, 78). — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°.

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 18). — Siedep.: 145—148°.

4. **Nonylen in der Harzessenz** (RENARD, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 147—150°; spec. Gew. = 0,787.

5. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 153° (kor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0°.

6. **Aus Oelsäure.** Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandelter Oelsäure (Olivenöl) erhielt FRÉMY (*A.* 20, 63) Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} im unreinen Zustande: C_6H_{12} (Siedep.: 55°), C_9H_{18} (Siedep.: 110°).

7. **Aus bituminösen Schiefern,** durch trockne Destillation (LAURENT, *A.* 25, 285). — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,753 bei 12°.

8. **Hexahydromesitylen.** Siehe Mesitylen C_9H_{12}.

9. **Nonaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж*. 15, 331). — Gleicht dem Oktonaphten. Siedep.: 135—136° (kor.); spec. Gew. = 0,7808 bei 0°, = 0,7652 bei 20°.

Identisch mit Hexahydromesitylen (?). Gleicht ganz diesem Körper, giebt aber mit Salpeterschwefelsäure nur sehr wenig Trinitromesitylen, was M. und O. einem Gehalte des Nonaphtens an (im Petroleum befindlichen) Mesitylen (Siedep.: 164°) zuschreiben (?).

10. **Hexahydrocumol** s. Cumol C_9H_{12}.

11. **Aus gechlortem Petroleumnonan** (LEMOINE, *Bl.* 41, 165). — Siedep.: 133—136°. Spec. Gew. = 0,853 bei 18,4°.

9. Dekylene $C_{10}H_{20}$.

1. **Diamylen.** *Bildung.* Aus Isoamylalkohol (Fuselöl) und P_2O_5 (CAHOURS, *A.* 30, 295) oder mit $ZnCl_2$ (BALARD, *A.* 52, 316). Aus Fuselölamylen (Trimethyläthylen WYSCHNEGRADSKY, *Ж*. 7, 165) und $ZnCl_2$ bei 100° (BAUER, *J.* 1861, 660) oder durch Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A.* 128, 311). Kann aus dem Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch Behandeln mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEW, *Ж*. 7, 246). — *Darstellung.* 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol. H_2SO_4 und 1 Vol. H_2O) bei 0° geschüttelt (ERLENMEYER, *Z.* 1865, 362; SCHNEIDER, *A.* 157, 207).

Das Diamylen aus Trimethyläthylen siedet bei 154—156°; spec. Gew. = 0,7845 bei 0°, = 0,7715 bei 20° (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte: 160° (BALARD), 165° (BAUER) beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also ein Gemenge war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Amethensäure $C_7H_{14}O_2$ und ein indifferentes Oel (Keton?) $C_{10}H_{20}O$ (PAWLOW, *Ж*. 9, 75), das bei 190—195° siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei 0°, und durch weitere Oxydation in CO_2, Essigsäure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Diamylenbromid, Wasser und Bleioxyd bei 150° (ELTEKOW, *Ж*. 10, 229).

Konstitution nach BUTLEROW (Ж. 9, 76): $(CH_3)_2.C:C(CH_3).C(CH_3)_2(C_2H_5)$.

2. **Dekylen.** *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten von einfach-gebromtem Diisoamyl (LACHOWICZ, *A.* 220, 177).

Flüssig. Siedep.: 163,7° (kor.) bei 744 mm. Spec. Gew. = 0,7387 bei 20°. In Eisessig beträchtlich leichter löslich als Diisoamyl. Löst sich völlig in verdünnter Schwefelsäure (1 : 1).

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 22). — Siedep.: 170—172°.

4. **Aus dem Erdöl von Burmah** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 175,8° (cor.); spec. Gew. = 0,823 bei 0°.

5. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 174,6° (cor.); spec. Gew. = 0,7912 bei 0°.

6. **Aus gechlortem (Petroleum-)Dekan.** — Siedep.: 158—160° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530). Spec. Gew. = 0,855 bei 14° (LEMOINE, *Bl.* 41, 165).

7. **Aus Campher** und $ZnCl_2$ oder Jod: ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2257; vrgl. *B.* 11, 151.

8. **Hexahydrocymol** s. Cymol $C_{10}H_{14}$ und Naphtalin $C_{10}H_8$.

9. **Terpilenhydrür.** *Bildung.* Entsteht, neben Kohlenwasserstoffen $(C_{10}H_{16})x$, beim Erhitzen von Terpendihydrochlorid $C_{10}H_{16}.2HCl$ mit Natrium (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 158). Beim Destilliren von Colophonium (ARMSTRONG, *B.* 12, 1761).

Flüssig. Siedep.: 170° (kor.). Spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; 0,8060 bei 17,5°. Löst sich nicht in rauchender Schwefelsäure. Wird, in der Kälte, von rauchender Salpetersäure und von Brom nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht eine zähflüssige Verbindung $C_{10}H_{18}Br_2$, die nach Campher und Terpentin riecht, sich sehr wenig in Alkohol löst und zum Theil unzersetzt destillirt.

10. **Terpentetrahydrür.** *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von je 3 ccm Terpentinöl mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt), 24 Stunden lang auf 150° und dann 24 Stunden lang auf 260—275° (ORLOW, Ж. 15, 45; vrgl. BERTHELOT, *J.* 1869, 332).

1. α-Terpentetrahydrür. Siedep.: 160—162°. Spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 20°/0° (ORLOW). Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Erwärmt sich mit rauchender Schwefelsäure, ohne aber gelöst oder merklich verändert zu werden.

2. β-Terpentetrahydrür. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von HJ auf Terpentinöl (ORLOW). Siedep.: 164°. Spec. Gew. 0,806 bei 0°; = 0,793 bei 19°/0°. Molekularbrechungsvermögen = 76,6 (ber. 76,0) (KANONNIKOW, Ж. 15, 467). Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Brom tritt HBr auf. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht kein krystallisirtes Nitroprodukt. Bei Längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen CO_2 und Essigsäure.

11. **Dekanaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 332). — Flüssig. Siedep.: 160—162°. Spec. Gew. = 0,795 bei 0; = 0,783 bei 15°. Gleicht dem Oktonaphten C_8H_{16}. Molekularbrechungsvermögen = 77,2 (ber. = 76,0) (KANONNIKOW, Ж. 15, 468).

10. Undekylene $C_{11}H_{22}$.

1. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 195,4° (kor.); spec. Gew. = 0,7909 bei 0°.

2. **Im Erdöl von Burmah** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). — Siedep.: 195,9° (kor.); spec. Gew. = 0,8398 bei 0°.

3. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 23). — Siedep.: 193—195°.

4. **Aus Hendekatylbromid** $C_{11}H_{23}Br$ (aus Rautenöl). Bei der Destillation desselben entsteht Hendekatylen $C_{11}H_{22}$, das bei 192—193° siedet (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

5. **Hendekanaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, Ж. 15, 335). — Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 0,8119 bei 0°; = 0,8002 bei 14°. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung: Oxalsäure u. a. Säuren, ein Oel $C_{33}H_{62}O$ (?) (Siedep.: 240—242°) und ein oberhalb 340° siedendes Oel $C_{22}H_{40}$ (?).

11. Duodekylene $C_{12}H_{24}$.

1. **Normalduodekylen** $CH_3(CH_2)_9.CH:CH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Palmitinsäure-Duodekylester unter einem Druck von 600 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3020).

Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei — 31,5°. Siedep.: 96° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7732 bei 0°/4°; = 0,7620 bei 15°/4°; = 0,7511 bei 30°/4°.

2. Durch Destillation der Kalkseife aus **Fischthran** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 212,6° (kor.); spec. Gew. = 0,8361 bei 0°.

3. **Im Erdöle von Burmah** (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 231). Siedep.: 208,3—214,6° (kor.).

4. **Triisobutylen** $(CH_3)_2.C:C.(C[CH_3]_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutylen mit Schwefelsäure (BUTLEROW, *B.* 6, 561). Aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethylcarbinoljodid und Kalk bei 100° (LERMONTOW, *Ж.* 10, 238; *A.* 196, 119). Durch Schütteln von tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3.CJ$ mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, *Soc.* 37, 239). — *Darstellung.* Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure (5 Thle. koncentrirte Schwefelsäure, 1 Thl. H_2O) gefüllt sind und kühlt die Säure mäſsig ab. Das meiste Isotriisobutylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, *Ж.* 11, 198).

Bleibt bei — 30° flüssig. Siedep.: 177,5—178,5° (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei 0°, = 0,746 bei 50° (B.). Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Haloïdsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Essigsäure, Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$, Methyldibutylessigsäure $C_{11}H_{22}O_2$, indifferente Oele ($C_{11}H_{20}O_2$? u. a.) und wenig Aceton $CO(CH_3)_2$ auf. Mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine Methyldibutylessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethylessigsäure und indifferente Oele.

5. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus dem Hexylen (aus Methyldiäthylcarbinol S. 148) und Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) im Kältegemisch (JAWEIN, *A.* 195, 261).

Siedep.: 196—199°; spec. Gew. = 0,809 bei 0°, = 0,798 bei 19°

6. **Dihexylen.** *Bildung.* Aus Dimethyläthyläthylen und Schwefelsäure (JAWEIN, *A.* 195, 261). — Siedep.: 193—197°; spec. Gew. = 0,795 bei 0°; = 0,786 bei 19°.

7. **Dodekanaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 338).

Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 0,8055 bei 14°, = 0,8010 bei 20°. Liefert beim Behandeln mit Chromsäuregemisch Essigsäure und etwas Buttersäure (?).

12. Tridekylen $C_{13}H_{26}$.

Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 232). — Siedep.: 232,7° (kor.); spec. Gew. = 0,8445 bei 0°.

13. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{28}$.

1. **Normaltetradekylen** $CH_3(CH_2)_{11}.CH:CH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Palmitinsäuretetradekylester unter einem Druck von 500 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3021).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 12°. Siedep.: 127° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7852 bei 0°/4°; = 0,7745 bei 15°/4°; = 0,7638 bei 30°/4°.

2. **Tetradekanaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 339). — Siedep.: 240—241° (kor.). Spec. Gew. = 0,8390 bei 0°, = 0,8190 bei 17°.

14. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{30}$.

1. **Triamylen.** *Bildung.* Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660).

Siedep.: 245—248°; spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpentinölähnlich. Verbindet sich bei — 17° mit Brom zu Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Benylen $C_{15}H_{28}$ (Siedep.: 223—228°) zerfällt (BAUER, *A.* 137, 249; 147, 254). Benylen verbindet sich mit Brom, und das resultirende Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ wird durch alkoholisches Kali in HBr und $C_{15}H_{26}$ (Siedep.: 220°) gespalten.

2. **Pendekanaphten.** *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 339).

Siedep.: 246—248° (kor.). Spec. Gew. = 0,8294 bei 17°. Liefert bei der Oxydation mit zweiprocentiger Chamäleonlösung: Oxalsäure, Essigsäure u. a. flüchtige Säuren.

15. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$.

1. **Ceten** $CH_3(CH_2)_{13}.CH:CH_2$. *Bildung.* Durch Destillation von Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$ mit P_2O_5 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 292) oder von Cetylchlorid (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406).

Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei + 4° (KRAFFT, *B.* 16, 3022). Siedep.: 274° (T.). Spec. Gew. = 0,7893 bei 15,2°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 154—155° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7915 bei 4°/4°; = 0,7839 bei 15°/4°; = 0,7686 bei 37,1°/4° (KRAFFT). Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid $C_{16}H_{32}Br_2$, das durch alkoholisches Kali in HBr und Bromceten $C_{16}H_{31}Br$ zersetzt wird. Bromceten, mit Natriumalkoholat oder Aetzkalk destillirt, giebt Cetylen $C_{16}H_{30}$ (Siedep.: 283—285°). Dieses nimmt direkt zwei Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid $C_{16}H_{30}Br_2$ mit alkoholischem Kali tritt wieder Ceten $C_{16}H_{32}$ auf (CHYDENIUS, *A.* 143, 267).

Ceten verbindet sich mit SO_3 zu Sulfocetensäure $C_{16}H_{31}.SO_3H$, eine wachsähnliche Masse, die bei 18° schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kaliumsalz $C_{16}H_{31}.SO_3K$ krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98—99 Thln. Wasser und schmilzt bei 105—106° (LASARENKO, *B.* 7, 125).

2. Bei der Destillation von **Azelaïnsäure** mit Baryt, neben Heptan (SCHORLEMMER, *A.* 136, 265). Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 283—285°. Verbindet sich mit Brom zu $C_{16}H_{32}Br_2$.

16. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{36}$.

1. **Normaloktadekylen** $CH_3(CH_2)_{15}.CH{:}CH_2$. Bei der Destillation von Palmitinsäureoktadekylester unter einem Druck von 120—140 mm (KRAFFT, *B.* 16, 3024).

Krystalle. Schmelzp.: 18°. Siedep.: 179° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7910 bei 18°/4°; = 0,7881 bei 22,1°/4°; = 0,7790 bei 35,6°/4°.

2. **Anthemen.** *Vorkommen.* In den Blüthen von Anthemis nobilis (NAUDIN, *Bl.* 41, 484). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Ligroïn ausgezogen, die Ligroïnlösung verdunstet und der Rückstand in die Kälte gestellt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man wiederholt aus absolutem Alkohol um.

Feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Siedep.: 440°. Spec. Gew. = 0,942 bei 15°. Dampfdichte: 127 (H = 1). Geruch- und geschmacklos. Unlöslich in Wasser. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 25° 0,333 Thle. Löslich in Aether, CS_2 u. s. w.

3. **Hexapropylen** (?). *Bildung.* Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). — Siedep: 330—340°.

17. Tetramylen $C_{20}H_{40}$.

Bildung. Aus Fuselöl und $ZnCl_2$ (BAUER, *J.* 1861, 660). — Siedep.: 390—400°; spec. Gew. = 0,8710 bei 0°.

18. Ceroten $C_{27}H_{54}$.

1. Aus **Wachs.** *Bildung.* Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.: 57—58°. Giebt mit Chlor $C_{27}H_{35}Cl_{19}$, $C_{27}H_{33}Cl_{21}$.

2. Im **Wiesenheu** (KÖNIG, KIESOW, *B.* 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.: 65—66°. Ist vielleicht $C_{20}H_{42}$.

19. Melen $C_{30}H_{60}$.

Bildung. Durch Destillation von Bienenwachs (Palmitinsäuremyricylester) (ETTLING, *A.* 2, 255; BRODIE, *A.* 71, 156).

Krystalle: Schmelzp.: 62°. 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thle. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen.

Schweres Weinöl. Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Schwefelsäure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel entsteht bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Calcium und bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäurediäthylester (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 259) und Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäureester in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden daraus säulenförmige Krystalle $C_nH_{2n}(C_{16}H_{32}?)$ abgeschieden, die bei 110° schmelzen und bei 260° sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Krystallen abfiltrirte Oel ist auch C_nH_{2n} zusammengesetzt: es siedet bei 280° und wird bei — 35° fest. Spec. Gew. = 0,921 (SERULLAS, *A. ch.* [2] 39, 152; *Berz. Jahresber.* 9, 252).

Leichtes Weinöl. Bei der Darstellung von Aethyläther im Grofsen sammelt sich in der Schwefelsäure ein Oel an, das leichter als Wasser ist (spec. Gew. = 0,90) und von 150° bis über 300° siedet. Es besteht aus Aethern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen. Die Hauptmenge siedet bei 150—170° und hält Aethylamyläther, Diamylen, Aethylamylketone und Methylhexylketon (HARTWIG, *J. pr.* [2] 23, 449).

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Den Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und ebenso den Haloïdderivaten $C_nH_{2n-1}Cl$ u. s. w. der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann durch überschüssiges alkoholisches Kali sämmtliches Haloïd in Form von Haloïdwasserstoffsäure entzogen werden. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide. $C_nH_{2n}.Br_2 = C_nH_{2n-2} + 2HBr$. Das austretende Bromatom entzieht einem benachbarten Kohlenstoffatome Wasserstoff, und es tritt dadurch eine innigere Bindung der Kohlenstoffatome ein. Diese Bindung kann eine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein. $C_3H_4 = CH_3.C \vdots CH$ oder $= CH_2:C:CH_2$. Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2}, die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von Silberoxyd ($AgNO_3$) oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe mit dreifach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von $C_nH_{2n-3}Ag$ oder $(C_nH_{2n-3})_2Cu_2$. Mineralsäuren (HCl u. a.) scheiden aus diesen Niederschlägen wieder die Kohlenwasserstoffe ab. $C_nH_{2n-3}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$. Findet sich an dem benachbarten Kohlenstoffatome kein Wasserstoff, so ist natürlich auch ein Austritt von Haloïdwasserstoff nicht möglich. Eine Reaktion zwischen dem Haloïdkohlenwasserstoff $C_nH_{2n-1}Cl$ und alkoholischem Kali findet indessen dennoch statt, es wird KCl abgeschieden, aber, statt eines Kohlenwasserstoffes, entsteht ein gemischter Aether:

$$(CH_3)_2.C:CHCl + KOH + C_2H_5.OH = (CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}\!\!>\!C.CH_2Cl + KOH + C_2H_5.OH = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_3}\!\!>\!C.CH_2.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} kann auch direkt das Haloïd entzogen werden. So entsteht aus Allyljodid und Natrium Diallyl. $2C_3H_5J + Na_2 = C_6H_{10} + 2NaJ$. Aus Chloroform entsteht, auf dieselbe Weise, Acetylen. $2CHCl_3 + 6Na = C_2H_2 + 6NaCl$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen ferner: 1. bei der Elektrolyse der ungesättigten zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_nH_{2n-4}O_4 = H_2 + 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-6}$.

2. Mehrere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} (C_2H_2, C_4H_6, C_6H_{10}, $C_{10}H_{18}$) entstehen beim Zerlegen (Vergasen) organischer Substanzen in der Hitze.

3. Beim Behandeln der (tertiären) Alkohole $C_nH_{2n}O$ mit verdünnter Schwefelsäure. $C_3H_5.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10} + H_2O$.

4. Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Butyron $(C_3H_7)_2.CO$ und Pfefferminzcampher $C_{10}H_{19}.OH$ sind auch Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} erhalten worden.

5. Bei der Anlagerung von Wasserstoff (durch Erhitzen mit HJ) an Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin.

Wie in den Reihen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} sind auch in der Reihe C_nH_{2n-2} die Anfangsglieder (C_2H_2 und C_3H_4) gasförmig; fast alle übrigen Homologen sind flüssig, feste Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} giebt es nur wenig: $C_{10}H_{18}$, $C_{20}H_{38}$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} verbinden sich direkt mit zwei oder vier Atomen eines Haloïds, mit 1 oder 2 Mol. HCl, HBr, HJ, HClO u. s. w. Lagern sich 2 Mol. Haloïdsäure an C_nH_{2n-2} an, so gehen beide Haloïdatome an dasselbe Kohlenstoffatom $CH \vdots CH + 2HJ = CH_2:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$.

Eine Anlagerung von Wasser an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} gelingt zuweilen ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}. Acetylen C_2H_2 und Allylen $CH_3.C \vdots CH$ lösen sich in Vitriolöl; kocht man die Lösungen mit Wasser, so entstehen Aldehyd, resp. Aceton. $CH \vdots CH + H_2O = CH_3.CHO$, $CH_3.C \vdots CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$.

Oxydationsmittel ($KMnO_4$, CrO_3) wirken auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} derart ein, dass sie zunächst die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome lösen. So entsteht aus Isopropylacetylen und CrO_3: Isobuttersäure, neben Aceton und Essigsäure.

$$(CH_3)_2.CH_2.C \vdots CH + O_4 = (CH_3)_2.CH_2.CO_2H + CO_2.$$

Diallyl wird von $KMnO_4$ zu Bernsteinsäure oxydirt:

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2 + O_8 = CH_2O_2 + CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CH_2O_2.$$

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}, welche zwei Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten, erzeugen in den wässerigen (und sogar sauren) Lösungen von Sublimat, Quecksilbersulfat oder Quecksilberacetat nicht explosive Niederschläge, aus welchen Säuren Additionsprodukte von Wasser an die Kohlenwasserstoffe abscheiden. Mit Acetylen entsteht hierbei Aldehyd, die Homologen des Acetylens liefern aber Ketone (KUTSCHEROW, *B.* 17, 13). I. $CH \vdots CH + H_2O = CH_3.CHO$. — II. $2CH_3.C \vdots CH + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2CH_3.CO.CH_3 + 6HgCl_2 + H_2O$. Leitet man Allylen

C_3H_4 in eine warme (90—95°) Lösung von Sublimat, so erfolgt die Bildung von Aceton sofort und ein und dieselbe Menge Sublimat kann fort und fort Allylen in Aceton umwandeln. Der zuerst entstehende Niederschlag ist offenbar keine einfache Allylenverbindung, denn er wird durch Brom zersetzt, ohne dass dabei Allylenbromid entsteht. KUTSCHEROW ertheilt diesen Niederschlägen die Konstitution:

$$\begin{array}{l} Hg.C(CH_3).O.C(CH_3).O \\ \quad | \quad \dot{C}H{:}Hg \quad \dot{C}H{:}Hg\,\dot{O}\,. \\ Cl_2.HgCl_2 - \;-HgCl_2.\dot{H}g \end{array}$$

Wie Sublimat, aber schwächer, wirkt auch $HgBr_2$ auf Allylen u. s. w. ein, während mit HgJ_2 keine Reaktion erfolgt. Wendet man HgO oder alkalische Lösungen von HgJ_2 u. s. w. an, so entstehen die gewöhnlichen Metallderivate, z. B. $(C_3H_3)_2Hg$.

1. Acetylen $C_2H_2 = CH \vdots CH$.

Bildung. Beim Behandeln der schwarzen Masse (Kohlenoxydkalium), welche bei der Darstellung von Kalium (aus Potasche und Kohle) erhalten wird, mit Wasser (E. DAVY, *A.* 23, 144). Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holzgeist, Aether u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgase (0,06%). Bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen, oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 67, 52). Bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 413) oder von Leuchtgas im Innern eines BUNSEN'schen Brenners (RIETH, *Z.* 1867, 599). Beim Durchleiten von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 143). Beim Behandeln von Bromäthylen C_2H_3Br oder Aethylenbromid $C_2H_4.Br_2$ mit alkoholischem Kali oder mit Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (SAWITSCH, *J.* 1861, 646). Aus Kohlenstoffcalcium C_2Ca (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser (WÖHLER, *A.* 124, 220). Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT), oder aus $CHCl_3$ und Kaliumamalgam (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127), oder $CHCl_3$ und Natrium (FITTIG, *Z.* 1866, 127). Beim Behandeln von Natriumcampher (Produkt der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Campher in Toluol) mit $CHCl_3$ entsteht viel Acetylen (HALLER, Dissertation, Nancy 1879; S. 42). Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ (KEKULÉ, *A.* 131, 85).

Darstellung. Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH (Apparat hierzu: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 365). — Man leitet die Dämpfe von Aethylenchlorid über glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* 7, 352). — Man lässt Aethylenbromid in kochendes, koncentrirtes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe (um beigemengtes Bromäthylen C_2H_3Br zu entfernen) nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SABANEJEW, *A.* 178, 111). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Ueberleiten des Acetylens über mäßig erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* 191, 368), oder man leitet das rohe Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Der hierbei erhaltene rothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und noch feucht mit koncentrirter HCl gekocht. Dem Acetylen ist aber dann etwas C_2H_3Cl beigemengt.

Unangenehm riechendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei + 1° und 48 Atmosphären, bei 10° und 63 Atmosphären, bei 31° und 103° Atmosphären Druck (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: bei — 23° 11 Atmosphären; bei 0° 21,5 Atmosphären; bei 31° 103 Atmosphären. Spec. Gew. des flüssigen Acetylens: 0,460 bei — 7°; = 0,451 bei 0°; = 0,420 bei 16,4°; = 0,364 bei 35,8° (ANSDELL, *J.* 1879, 68). Spektrum des Acetylens: BERTHELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638; WÜLLNER, *P.* [N. F.] 14, 360. Brennt mit leuchtender, stark rußender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 318,1 Cal. und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = — 55,1 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 181). Verbrennungswärme = 310,450 Cal. (THOMSEN, *B.* 15, 329). Löslich bei 18° in dem gleichen Volumen Wasser. Absoluter Alkohol und Eisessig lösen (bei 18°) das sechsfache Volumen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 425).

Beim Erhitzen des Acetylens in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases, entstehen Benzol C_6H_6, Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$ und Reten $C_{18}H_{18}$. Von alkalischem $KMnO_4$ wird Acetylen zu Oxalsäure, von verdünnter CrO_3-Lösung zu Essigsäure oxydirt. Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen. Ein Gemenge von C_2H_2 und H, mit Platinschwarz in Berührung, bildet Aethan (WILDE). Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff (BERTHELOT); daneben entsteht ein flüssiges und ein festes Polyacetylen. Das Letztere ist hornartig und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (THÉNARD, *J.* 1874, 319).

Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über. $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$. Acetylen wird von koncentrirter H_2SO_4 sehr langsam absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonsäure (ZEISEL, *A.* 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aldehyd und Crotonaldehyd (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637 und *Ж.* 11, 74). $CH:CH + H_2O = CH_2:CH(OH) = CH_3.CHO$.

Verbindungen mit Metalloxyden. C_2HK und C_2HNa entstehen beim Erhitzen von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. — C_2HCuCl u. s. w. siehe BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 385. — $C_2H.HgJ.HgO$. *Bildung.* Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lösung von HgJ_2 in KJ und KHO (BASSETT, *Z.* 1869, 314). — Heller, schwach explodirender Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen. — $C_2H_2.Cu_2O$ (BLOCHMANN, *A.* 173, 174). Der rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von Cu_2Cl_2 niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trockenen Zustande explodirt er heftig bei 120°. (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit koncentrirtem HCl zerfällt das Acetylenkupfer in C_2H_2 und Cu_2Cl_2, neben wenig $C_2H_2.2HCl$ (Aethylidenchlorid). — $C_2H_2.Ag_2O$ (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in eine ammoniakalische Lösung von $AgNO_3$. — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Mit Chlor. Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln; im diffusen Tageslicht tritt Verpuffung ein (BERTHELOT). Auch durch eine ganz kleine Leuchtgasflamme erfolgt Verpuffung (SCHLEGEL, *A.* 226, 155). Schwach erwärmtes Antimonchlorid $SbCl_5$ absorbirt Acetylen unter Bildung von $C_2H_2.SbCl_5$. Die Verbindung krystallisirt in Blättchen und zerfällt beim Destilliren in $SbCl_3$ und $C_2H_2.Cl_2 = CHCl:CHCl$. Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem $SbCl_5$, so entsteht das symmetrische $C_2H_2Cl_4 = CHCl_2.CHCl_2$.

Mit Brom. Beim Einleiten von C_2H_2 in, unter Wasser befindliches, Brom erhält man $C_2H_2Br_4$ und festes, nicht flüchtiges $(C_2HBr_3)x$. Brom zu einer Lösung von C_2H_2 in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst $C_2H_2Br_2$. — Acetylensilber und Brom s. Tribromäthylen C_2HBr_3.

Mit Jod. Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol entsteht festes und flüssiges Dijodid $C_2H_2J_2$.

Verbindungen mit Haloïdsäuren. $C_2H_2.2HCl$ = Aethylidenchlorid (s. d) entsteht aus Acetylenkupfer und koncentrirtem HCl, in kleiner Menge. — $C_2H_2.HBr$ = Bromäthylen (s. d). Acetylen verbindet sich bei 100° mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von koncentrirtem HJ absorbirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen $C_2H_3J = C_2H_2.HJ$ und dann Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2 = C_2H_2.2HJ$.

2. Allylene C_3H_4.

1. **Unsymmetrisches Allylen** (Methylacetylen) $CH_3.C:CH$. *Bildung.* Aus Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ (MARKOWNIKOW, *A.* 118, 332), Brompropylen C_3H_5Br (SAWITSCH, *A.* 119, 186) oder β-C_3H_5Cl (FRIEDEL, *A.* 134, 262) und alkoholischem Kali. Aus zweifach gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ (FITTIG, BORSCHE, *A.* 133, 119), α-Chlorallylchlorid und α-Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_4$ (neben Propylen) (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 366) und Natrium. Bei der Elektrolyse von citrakon- oder mesakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — *Darstellung.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, wie Acetylen.

Unangenehm riechendes Gas; brennt mit heller, stark rufsender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 466,5 Cal. und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = — 37,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 185). 1 Vol. Aether löst bei 16° 30 Vol, und bei 1° 100 Vol. Allylen (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). Wird von $KMnO_4$, in der Kälte, zu Ameisen-, Oxal- und Malonsäure oxydirt (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97); von wässeriger CrO_3 zu Propionsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb und eine eben solche Silberlösung weifs.

Allylen wird von koncentrirter H_2SO_4 leicht absorbirt. Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aceton, Mesitylen und Allylensulfonsäure $C_3H_3.SO_3H$ (SCHROHE, *B.* 8, 18 und 367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, das beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASIWETZ (*J.* 1856, 487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu haben. Allylen verbindet sich leicht, beim Schütteln, mit wässerigen Lösungen von $HgCl_2$, $HgSO_4$ oder Quecksilberacetat, schwerer mit $HgBr_2$ und gar nicht mit HgJ_2. Es entstehen (mit $HgCl_2$ u. s. w.) Niederschläge, gebildet aus Allylen und basischen, nicht explosiven Quecksilbersalzen, welche sich leicht in HCl lösen, unter Abscheidung von

Aceton. Leitet man Allylen in eine mit KHO versetzte Lösung von HgJ_2 in KJ, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von $(C_3H_3)_2Hg$ (KUTSCHEROW, *B.* 17, 13).

Verbindungen mit Metallen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 395). Allylennatrium C_3H_3Na. *Darstellung.* Man übergiefst in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den, im Kältgemisch abgekühlten, Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre acht Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Oeffnen der Röhre entweicht Propan (LAGERMARK, *Ж.* 12, 288). $5C_3H_4 + 4Na = 4C_3H_3Na + C_3H_8$ Farbloses Krystallpulver. Verharzt an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Wird von Wasser in Allylen und NaOH zerlegt. Absorbirt heftigt CO_2 und bildet tetrolsaures Natrium $C_4H_3O_2.Na$.

$(C_3H_3)_2Hg$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Allylen durch, mit Wasser angerührtes, Quecksilberoxyd; beim Einleiten von Allylen in eine, mit Kali versetzte, Lösung von HgJ_2 in KJ (KUTSCHEROW, *B.* 17, 25). — Feine, glänzende Nadeln (aus heifsem Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in HCl unter Entwickelung von Allylen. Explodirt nicht beim Erhitzen. Giebt mit alkoholischer Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, aus welchem Säuren Aceton abscheiden.

$2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2$ (s. S. 156). Fein krystallinischer Niederschlag erhalten durch Einleiten von Allylen in kalte Sublimatlösung (KUTSCHEROW). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Löslich in Salzsäure unter Bildung von $HgCl_2$ und Aceton. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ruhig. Wird von Brom zersetzt, ohne dass dabei Acetylenbromid entsteht. — $3C_3H_4.5HgO.HgSO_4 + 7H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in verdünnter H_2SO_4, leicht in Salzsäure (K.). — $2C_3H_4.3HgO.Hg(C_2H_3O_2)_2$. Amorpher Niederschlag. Leicht zersetzbar durch Salzsäure und Essigsäure (K.).

Allylenkupfer $(C_3H_3)_2.Cu_2$ (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit HCl Allylen. Löslich in einem Gemisch von NH_3 und NH_4Cl; daher absorbirt in HCl gelöstes und mit NH_3 übersättigtes Kupferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber C_3H_3Ag (LIEBERMANN, *A.* 135, 268). Mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei etwa 150°.

Mit Brom: $C_3H_4.Br_2$ und $C_3H_4.Br_4$; $C_3H_4.Cl_2Br_2$.

Mit Jod: $C_3H_4.J_2$.

Verbindungen mit Haloïdsäuren $C_3H_4.2HCl$. Allylen verbindet sich in der Kälte langsam mit rauchender HCl zu Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$.

$C_3H_4.2HBr$. Allylen wird von rauchender HBr in der Kälte leicht absorbirt. Es entsteht Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und wenig β-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$.

$C_3H_4.2HJ = CH_3.CJ_2.CH_3$ Jodacetol. Bildet sich, unter Wärmeentwicklung, beim Eingiefsen von koncentrirtem HJ in mit Allylen gefüllte Kolben.

2. **Symmetrisches Allylen** $CH_2:C:CH_2$. *Bildung.* Aus β-Chlorallylchlorid $C_3H_4Cl_2$ und Natrium (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Bei der Elektrolyse von itakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 256).

Gas; bewirkt in ammoniakalischen Silber- oder Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Br_4$.

3. Butine C_4H_6. Vier isomere Formen möglich.

1. **Aethylacetylen** $CH_3.CH_2.C:CH$. *Bildung.* Aus $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Methyläthylketon und PCl_5) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 412).

Siedep.: 18°. Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen, in einer ammoniakalischen Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag. Giebt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid $C_4H_6.Br_4$.

Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin C_4H_6, das seiner Abstammung nach, für Aethylacetylen gehalten wird (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 466). Es liefert mit Brom ein in Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Bromid $C_4H_6.Br_4$, das bei 113—115° schmilzt (PRUNIER, *Bl.* 20, 72; *A. ch.* [5] 17, 17).

Verbindung $2C_4H_6.3HgO.3HgCl_2$. Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Aethylacetylen in Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* 17, 24). — Löst sich leicht in HCl, dabei in $HgCl_2$ und Methyläthylketon zerfallend.

2. **Butin** (Vinyläthylen) $CH_2:CH.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine rothglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93). Findet sich im komprimirten Leuchtgase (CAVENTOU, *B.* 6, 70). Bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 5 Thln. koncentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 6, 70).

Fällt nicht eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348). Nimmt direkt vier Atome Chlor oder Brom auf.

3. **Crotonylen** (Dimethylacetylen?) $CH_3.C:C.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus (rohem) Butylenbromid $C_4H_8.Br_2$ und alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 347).

Stark riechende Flüssigkeit; Siedep.: 18°. Verbindet sich mit Brom zu $C_4H_6.Br_2$ (Siedep.: 148—158°) und zu krystallisirtem $C_4H_6.Br_4$.

Das Crotonylen (aus Pseudobutylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$ und Natriumalkoholat) liefert beim Schütteln mit Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ ($= 3C_4H_6$), neben etwas Methyläthylketon (ALMEDINGEN, *Ж.* 13, 392).

Nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 110) entsteht Dimethylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Bariumacetat mit Schwefel. $(CH_3.CO_2)_2Ba + S = CH_3.C_2.CH_3 + BaSO_4$. Siedep.: 20°.

4. **Kautschin** C_4H_6. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautschuk (BOUCHARDAT, *A.* 27, 33). — Siedep.: 14,5°. Bildet bei — 18° Nadeln, die bei — 10° schmelzen. Spec. Gew. = 0,65 bei — 2°.

Unbekannt ist das **Butin** $CH_3.CH:C:CH_2$.

4. Pentine C_5H_8. Acht isomere Formen möglich: drei mit dreifach- und fünf mit doppelt-gebundenen Kohlenstoffatomen.

1. **Propylacetylen** $CH_3.CH_2.CH_2.C:CH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.CCl_2.CH_3$ (Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Methylpropylketon $C_3H_7.CO.CH_3$) und alkoholischem Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124).

Siedep.: 48—49°. Fällt ammoniakalische Silberlösung weiſs und Kupferchlorürlösung gelb.

Derivate des Propylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Propylacetylen verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid $C_5H_8Br_2 = CH_3.CH_2.CH_2.CBr:CHBr$ — Siedep.: 190°, und dann zu Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = CH_3.CH_2.CH_2.CBr_2.CHBr_2$ — Siedep.: 275°; bleibt bei — 15° flüssig.

2. **Isopropylacetylen** $(CH_3)_2.CH.C:CH$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd durch Behandeln mit PCl_5 oder PCl_3Br_2 und Zerlegen des gebildeten Chlorids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$ [oder Bromids $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$] mit alkoholischem Kali, im Rohr (BRUYLANTS, *B.* 8, 413 u. 407). Aus Isopropyläthylenbromid $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (ELTEKOW, *Ж.* 9, 222 u. 224; FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 342).

Flüssig; Siedep.: 28—29° bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° (F., K.). Wird von Chromsäuregemisch, im Rohr, zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Geht beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) in Methylisopropylketon über. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Silbernitrat weiſs. Der Silberniederschlag $Ag.C_5H_7$ löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$. Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wasserstoff zu entbinden, unter Bildung von $Na.C_5H_7$ und $Na.C_5H_9$. CO_2 wirkt heftig auf das Gemenge und liefert die Salze $Na.C_6H_7O_2$ und $Na.C_6H_9O_2$ (ELTEKOW, LAGERMARK, *Ж.* 11, 125).

Derivate des Isopropylacetylens (BRUYLANTS, *B.* 8, 407). Dibromid $C_5H_8Br_2 = (CH_3)_2.CH.CBr:CHBr$. Siedet unter starker Zersetzung bei 175°.

Tetrabromid $C_5H_8Br_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2.CHBr_2$. Siedep.: 275°.

3. **Valerylen** (Methyläthylacetylen) $CH_3.C:C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus (rohem Fuselöl-) Amylenbromid und alkoholischem Kali bei 160° (REBOUL, *A.* 131, 238). Ist wahrscheinlich ein Gemenge von $CH_3.C:C.C_2H_5$ und wenig $(CH_3)_2.C:C:CH_2$.

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 44—46° (R.); 41—42°; spec. Gew. = 0,7000 bei 0°; = 0,6874 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 145). Siedep.: 49° (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1541). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Wandelt sich beim Erhitzen auf 250—260° um in ein Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 180°) und andere höher siedende, flüssige und harzige Kondensationsprodukte (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das Gemisch mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylenhydrat $C_{10}H_{16}.H_2O$, Trivalerylen $C_{15}H_{24}$ und Polymere $(C_5H_8)_x$ (REBOUL, *A.* 143, 372). Liefert beim Erwärmen mit $HgBr_2$ und Wasser auf 60° Methylpropylketon $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$.

Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) bei 0° erhielt ELTEKOW (*Ж.* 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amylenbromide überführte. Diese Bromide gaben beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 145°

zwei Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete $[(CH_3)_2CH.C:CH]$ niedriger siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand aus bei 51—52° siedendem Valerylen $CH_3.C:C.C_2H_5$ und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

Verbindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen.

Hydrochlorid $C_5H_9Cl = C_5H_8.HCl$. *Bildung.* Valerylen verbindet sich mit rauchender Salzsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei 100° zu Mono- und Dihydrochlorid (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Flüssig. Siedep.: 100°. Leichter als Wasser.

Dihydrochlorid $C_5H_{10}Cl_2 = C_5H_8.2HCl$. *Bildung.* Siehe das Monohydrochlorid (REBOUL). — Flüssig. Siedep.: 150—152°. Schwerer als Wasser.

Valerylen verbindet sich beim Schütteln mit koncentrirter HBr zu **Monohydrobromid** $C_5H_9Br = C_5H_8HBr$ und Dihydrobromid $C_5H_{10}Br_2 = C_5H_8.2HBr$ (REBOUL, *Z.* 1867, 173). Ersteres siedet bei 115° und bildet mit Brom ein flüssiges Tribrompentan $C_5H_9Br_3$. — Das **Dihydrobromid** siedet gegen 180°.

In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu Dibromid $C_5H_8Br_2$ (Siedep.: 166—172°; 170—175°; REBOUL, *A.* 135, 372) und Tetrabromid $C_5H_8Br_4$ (nicht flüchtig, bleibt bei — 10° flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge α-Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das in rhombischen Blättchen krystallisirt und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$, das beim Erhitzen sublimirt, ohne zu schmelzen (REBOUL, *A.* 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen C_5H_6, Bromvalerylen C_5H_7Br, wenig Valerylen und sehr viel des Aethers $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 135, 372). Valerylendibromid verbindet sich mit Trimethylamin zu dem Salze $C_5H_8Br.N(CH_3)_3.Br$ (s. Basen $C_nH_{2n-1}N$).

Valerylenhydrojodid $C_5H_9J = C_5H_8.HJ$. *Bildung.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Siedep.: 140—142°.

4. **Piperylen.** *Bildung.* Bei der Destillation von Trimethylpiperidin (HOFMANN, *B.* 14, 664). $C_5H_9N(CH_3)_3.OH = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + H_2O$.

Flüssig. Siedep.: 42°. Fällt nicht ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung.

Konstitution: $CH_2:CH.CH_2.CH:CH_2$ (LADENBURG, *B.* 16, 2059).

Tetrabromid $C_5H_8.Br_4$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114,5° (HOFMANN).

5. **Pentine unbekannter Konstitution.** a) *Bildung.* Durch Kompression des **Leuchtgases**, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.: 50°; spec. Gew. = 0,709 bei 14°.

b) **Isopren.** *Bildung.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). Entsteht in kleiner Menge (?) beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein rothglühendes Eisenrohr (TILDEN, *Soc.* 45, 413; vgl. dagegen G. SCHULTZ, *B.* 10, 114).

Siedep.: 37—38°; spec. Gew. = 0,6823 bei 20° (W.); Siedep.: 45° (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577); 34—35° (TILDEN, *J.* 1882, 405). Wandelt sich beim Erhitzen auf 280° in Diisopren um (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112). Von koncentrirter Salzsäure wird Isopren heftig angegriffen; destillirt man das Gemenge mit Wasser, so gehen ölige Hydrochloride über, und es bleibt ein dem natürlichen Kautschuk völlig gleichendes Polyisopren zurück. Isopren liefert bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; mit Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure (TILDEN, *J.* 1882, 406). Das Hydrochlorid $C_5H_8.HCl$ giebt mit feuchtem Silberoxyd einen Alkohol, der bei 120—130° siedet, leichter als Wasser ist und sich mit Säuren verbindet. Isopren bewirkt in ammoniakalischen Lösungen von Ag_2O und Cu_2O keine Niederschläge.

Identisch mit Terpilen (s. Terpentinöl) (?).

Das Isopren steht augenscheinlich zum Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ $(= 2C_5H_8)$ in naher Beziehung.

Verbindungen: BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577.

$C_5H_8.HCl$. Siedep.: 85—91°; spec. Gew. = 0,885 bei 0°; = 0,868 bei 16°; = 0,837 bei 45°.
$C_5H_8.2HCl$. Siedep.: 143—145°; spec. Gew. = 1,079 bei 0°; = 1,065 bei 16°; = 1,034 bei 45°.
$C_5H_8.HBr$. Siedep.: 104—108°; spec. Gew. = 1,192 bei 0°; = 1,173 bei 15°; = 1,142 bei 38°.
$C_5H_8.2HBr$. Siedep.: 175—180°; spec. Gew. = 1,623 bei 0°; = 1,601 bei 15°; = 1,570 bei 38°.

$C_5H_8.HCl.Br_2$. *Darstellung.* Aus dem Hydrochlorid $C_5H_8.HCl$ und Brom, in der Kälte. — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Tetrabromid $C_5H_8.Br_4$. Gelbliches Oel bei — 18° flüssig (TILDEN, *J.* 1882, 405). Destillirt nicht unzersetzt.

Diisopren $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Siehe Isopren S. 160 (BOUCHARDAT). — Flüssig; riecht nach Citronen. Siedep.: 176—181°; spec. Gew. = 0,866 bei 0°; = 0,853 bei 21°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff an der Luft. Inaktiv.

$C_{10}H_{16}$.HCl. Flüssig. Siedep.: 145° bei 140 mm.

$C_{10}H_{16}$.2HCl. Wird, neben dem Monohydrochlorid, erhalten durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Diisopren. — Krystalle. Isomorph mit Terpendihydrochlorid und wahrscheinlich damit identisch. Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 175—180° bei 150 mm.

5. Hexine C_6H_{10}.

1. **Diallyl** CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2. *Bildung.* Aus Allyljodid C_3H_5.J und Natrium (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). Bei der trocknen Destillation des Quecksilberallyljodids (LINNEMANN, *A.* 140, 380). 2Hg(C_3H_5).J = C_6H_{10} + HgJ_2 + Hg.

Darstellung. Nach LINNEMANN (vrgl. SOROKIN, *J. pr.* [2] 25, 5) oder durch Destillation von Hg(C_3H_5)J mit Cyankaliumlösung (OPPENHEIM, *B.* 4, 672). 2(C_3H_5)HgJ + 2KCN = C_6H_{10} + $Hg(CN)_2$ + 2KJ + Hg.

Rettigartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58—59,5°; spec. Gew. = 0,6872 bei 17° (BUFF, *A. Spl.* 4, 146). Siedep.: 59,3° bei 769,3 mm; spec. Gew. = 0,6983 bei 11,9°/4°; = 0,6503 bei 59,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 90). Siedep.: 59,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,6895 bei 20,7°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 148. Kritische Temperatur: 234,4° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) bei konstantem Druck = 904,3 Cal. und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = 22,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5], 23, 198). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 4,627 (R. SCHIFF, *A.* 223, 66).

Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure, aber keine Ameisensäure, wie HENRY (*Bl.* 30, 51) behauptet (SOROKIN). Essigsäure entsteht aber nicht bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 (HENRY; SOROKIN). Mit neutralem Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure; mit angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure, gebildet (SOROKIN). — Koncentrirte H_2SO_4 wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. Verdünnt man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55—60°) und giebt die Schwefelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylenoxyd $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 93°) und polymeren Diallyl $(C_6H_{10})x$: Siedep.: 205—215°; 240—245°; 275—285° (JEKYLL, *Z.* 1871, 36).

Verbindungen des Diallyls: WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129.

Tetrabromid $C_6H_{10}.Br_4$. Krystalle; Schmelzp.: 63°.

Tetrajodid $C_6H_{10}.J_4$. Krystalle.

Tetranitrit $C_6H_{10}(NO_2)_4$.

Hydrochloride C_6H_{10}.HCl; C_6H_{10}.2HCl.

Hydrojodide C_6H_{10}.HJ; C_6H_{10}.2HJ.

Hypochlorit $C_6H_{10}(ClHO)_2$ (siehe Hexylenglykol).

2. **Hexoylen** $CH_3.(CH_2)_3$.C ⋮ CH (?). *Bildung.* Aus Hexylenbromid und alkoholischem Kali bei 140—160°. (Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. CAVENTOU, *A.* 135, 126). — Siedep.: 80—85° (76—80° REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246); spec. Gew. = 0,71 bei 13°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_2$ und $C_6H_{10}Br_4$.

3. Aus **Mannithexylen.** CH_3.C ⋮ C.$(CH_2)_2$.CH_3 (?). *Bildung.* Aus $C_6H_{11}Br$ dargestellt (aus [Mannit]-Hexylenbromid und Kali) und alkoholischem Kali bei 160—170° (HECHT, *B.* 11, 1050).

Siedep.: 80—83°; spec. Gew. = 0,7494 bei 0°, = 0,7377 bei 13°/0°. Verändert sich beim Aufbewahren. Fällt nicht eine ammoniakalische Silberoxyd- oder Kupferoxydullösung. Verbindet sich heftig mit Brom zu $C_6H_{10}Br_2$, während ein Tetrabromid $C_6H_{10}Br_4$ nur langsam entsteht. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt.

4. Im **Benzol** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei niederer Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Siedet gegen 80°; giebt mit Brom $C_6H_{10}Br_4$ (Schmelzp.: 112°).

5. $(CH_3)_2$.C:CH.CH:CH_2 (?). *Bildung.* Aus **Dimethylallylcarbinolchlorid** $C_6H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 157). — Siedep.: 80°; verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{10}Br_4$.

6. Aus **Dimethylallylcarbinol** (C_3H_5).C$(CH_3)_2$.OH und schwacher Schwefelsäure entstehen C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ (SAYTZEW, NIKOLSKY, *B.* 11, 2152).

7. Durch Kompression des **Leuchtgases**, welches bei der Destillation von Harz und etwas fettem Oel erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei 65—70° siedet. Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE, *J. pr.* 18, 165).

6. Heptine C_7H_{12}.

1. **Oenanthyliden** $CH_3.(CH_2)_4.C:CH$. *Bildung.* Aus Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT, *A.* 103, 84).

Siedep.: 106—108° (RUBIEN, *A.* 142, 294). Giebt mit Brom flüssige Verbindungen $C_7H_{12}Br_2$ und $C_7H_{12}.Br_4$. Fällt die ammoniakalische Silberlösung weiſs und die Cu_2Cl_2-Lösung gelb (BRUYLANTS, *B.* 8, 409).

2. **Tetramethylallylen** $(CH_3)_2.C:C:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $C_7H_{14}Cl_2$ (aus Isobutyron und PCl_5) und alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 8, 400). — Siedep.: 70°. Fällt nicht die ammoniakalische Ag_2O- oder Cu_2O-Lösung.

3. **Heptin.** *Bildung.* Bei der Destillation von Colophonium; ist daher in der „Harzessenz“ enthalten (TILDEN, *B.* 13, 1605; RENARD, *Bl.* 36, 215; MORRIS, *Soc.* 41, 174).

Flüssig. Siedep.: 103—104° (T.). Spec. Gew. = 0,8031 bei 20°. Riecht charakteristisch. Absorbirt sehr leicht Sauerstoff. Wird durch ammoniakalische Kupferoxydul- oder Silberlösungen nicht gefällt. Absorbirt direkt 2 Atome Brom. Giebt mit Säuren die gleichen Färbungen wie Heptinglykol $C_7H_{12}(OH)_2$. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) heftig angegriffen; dabei entstehen: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und wenig **Dinitroheptylen** $C_7H_{12}(NO_2)_2$ (?). (Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in Tafeln; Schmelzp.: 182°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Alkalilauge nicht verändert). Von Chromsäuregemisch wird Heptin zu CO_2 und Essigsäure verbrannt. Absorbirt Jodwasserstoffgas entsprechend der Formel $C_7H_{13}J$; das entstandene, sehr unbeständige **Jodid** siedet unter starker Zersetzung bei 140—150° und regenerirt Heptin beim Behandeln mit Ag_2O, $Pb(OH)_2$ oder Kaliumacetat. Wird durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei bei 245—247° siedendes **Diheptin** $C_{14}H_{24}$, das an der Luft äuſserst rasch Sauerstoff absorbirt und verharzt. Diheptin löst sich in Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe; die Lösung nimmt auf Zusatz von Alkohol eine grüne Farbe an und lässt bald einen grünen Niederschlag fallen.

4. **Polyheptin** $(C_7H_{12})x$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ mit P_2O_5 (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 200—250°.

5. **Heptyliden.** *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Calciumsuccinat (FUNARO, *G.* 11, 276). — Siedep.: 115—125°.

7. Oktine C_8H_{14}.

1. **Oktin** $CH_2:CH.CH_2.C(C_2H_5):CH.CH_3$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 1 Vol. Diäthylallylcarbinol mit $1^1/_2$ Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O), im Rohr auf 100° (REFORMATSKY, *Ж.* 15, 518).

Flüssig. Siedep.: 122—123° Spec. Gew. = 0,7741 bei 0°; = 0,7595 bei 14°/0°. Molekularbrechungsvermögen = 64,2 (ber. 58,2). Absorbirt an der Luft allmählich (zwei Atome) Sauerstoff. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2, Essigsäure und Propionsäure. Nimmt direkt (vier Atome) Brom auf.

2. **Capryliden** $CH_3(CH_2)_4.C:C.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus Caprylenbromid (mit Caprylen aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali bei 130° (RUBIEN, *A.* 142, 299).

Siedep.: 133—134°. Verbindet sich mit Brom zu öligem Tetrabromid $C_8H_{14}Br_4$. Dieses giebt bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali das bei 203—205° siedende Bromid $C_8H_{11}Br$.

3. **Conylen.** Aus Azoconhydrin $C_8H_{16}N_2O$ (s. Coniin) und P_2O_5 (WERTHEIM, *A.* 123, 170). Bei der Destillation von Trimethylconiin (HOFMANN, *B.* 14, 710). $C_8H_{15}N(CH_3)_3.OH = C_8H_{14} + N(CH_3)_3 + H_2O$.

Siedep.: 126° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei 15°. Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Brom zu $C_8H_{14}Br_2$.

4. **Tetrahydroxylol.** *Vorkommen.* In der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 236).

Siedep.: 129—132°. Spec. Gew. = 0,8158 bei 20°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff. Wird nicht gefällt durch ammoniakalische Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) Oxalsäure und Bernsteinsäure. Nimmt, in Aether gelöst, zwei Atome Brom auf; freies Brom wirkt heftig ein und erzeugt ein Tribromderivat. Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen zwei Dioktine $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 250—260° und 260°), wenig Xylol und Hexahydroxylol C_8H_{16}.

Tribromtetrahydroxylol $C_8H_{11}Br_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Tetrahydroxylol in Brom (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 236). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 246°. Sehr wenig löslich in Aether.

5. **Tetrahydroisoxylol.** Siehe Xylol C_8H_{10}.

8. Nonine C_9H_{16}.

1. **Campholen.** *Bildung.* Aus Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ und P_2O_5 (DELALANDE, *A.* 38, 340); bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, *A.* 162, 266). — Siedep.: 135—137°.

2. **Aus Campher.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° (WEYL, *B.* 1, 96). — Siedep.: 135—140°. Nimmt direkt Brom auf.

3. **Tetrahydrocumol.** *Vorkommen.* In kleiner Menge in der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 239). — Siedep.: 155°.

9. Dekine $C_{10}H_{18}$.

1. **Dekenylen.** *Bildung.* Aus (Petroleum-) Dekylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Siedep.: 165°. — Die Verbindungen $C_{10}H_{18}.Br_2$ und $C_{10}H_{18}.Br_4$ sind flüssig.

2. **Rutylen.** *Bildung.* Aus Diamylenbromid $C_{10}H_{20}.Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). — Siedep.: 150°. — Sein Bromid $C_{10}H_{18}.Br_2$ zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Sebacin.** *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, *A.* 103, 184). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.: 55°; Siedep.: über 300°.

4. **Aus Allyldipropylcarbinol.** $CH_2:CH.CH_2.C\langle^{CH_2.CH_2.CH_3}_{CH.CH_2.CH_3}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Allyldipropylcarbinol mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile H_2SO_4 und H_2O) auf 130° (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 27, 389). Das Produkt wird in einer Kohlensäureatmosphäre, über Natrium, rektificirt.

Flüssig. Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 0,7840 bei 0°; = 0,7721 bei 15°/0°; = 0,7655 bei 21°/0°. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines unbeständigen Oeles $C_{10}H_{18}.Br_4$. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

5. **Camphin** (?). *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (CLAUS, *J. pr.* 25, 264).

Siedep.: 167—170°; spec. Gew. = 0,827 bei 25°. Chlor und Brom wirken substituirend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 200° entsteht wesentlich ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, identisch (?) mit Camphin (WEYL, *B.* 1, 96). — Flüssig; Siedep.: 163°. Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere (aromatische?) Säuren.

6. **Aus Campher.** *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$, beim Behandeln einer Lösung von Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ (aus Borneol und PCl_5) oder Campherchlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$ (Schmelzp.: 155°) (aus Campher und PCl_5) in Benzol mit Natrium (KACHLER, SPITZER, *M.* 1, 589).

Stearinartig; sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur in farnkrautartigen Gebilden. Schmelzp.: 152° (?); Siedep.: 157—158° (?). Leicht löslich in Aether und Essigäther, weniger in Alkohol. Die Lösung in Essigäther ist inaktiv. Verbindet sich nicht mit Salzsäuregas (Trennung des Hydrocamphens vom Camphen). Sehr resistent gegen Oxydationsmittel (K., S.). Wird von rauchender Schwefelsäure bei 180° nicht angegriffen.

Ist nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 148) identisch mit dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf salzsaures Terpentinöl (siehe Nr. 7).

7. **Hydrocamphen.** Aus Terpentinöl. *Bildung.* Entsteht, neben Camphen $C_{10}H_{16}$ und anderen Körpern, bei der Einwirkung von Natrium auf festes, salzsaures Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 145).

Krystallinisch; Schmelzp.: 120°; Siedep.: 159—160°. Wird von Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Inaktiv. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nur wenig beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr.

Behandelt man rohes, flüssiges salzsaures Terpentinöl mit Natrium, so entsteht flüssiges Hydrocamphen, das bei 163° siedet; spec. Gew. = 0,852 bei 19°. Riecht nach Citronenöl. Giebt mit rauchender Salpetersäure eine flüssige Nitroverbindung. Verbindet sich nicht mit HCl. Löst sich völlig in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure (MONTGOLFIER). — $Ba(C_{10}H_{17}SO_3)_2$. Harzartig; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

8. **Terpendihydrür** $C_{10}H_{18}$. *Bildung.* Siehe Terpentetrahydrür $C_{10}H_{20}$ (BERTHELOT, *J.* 1869, 332).
Siedep.: 165°. Riecht stark lauchartig. Wird von Vitriolöl nicht angegriffen. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Rauchende Salpetersäure bildet ein Nitroprodukt. Brom liefert ein krystallisirtes Pulver.

9. In der **Harzessenz** findet sich ein Kohlenwasserstoff (Dekin), den man durch Vitriolöl vom Terpentinöl trennt (RENARD, *Bl.* 36, 215; 38, 252). — Siedep.: 149—152°. Wird von HCl, gewöhnlicher Salpetersäure und Brom (im Dunkeln) nicht angegriffen.

10. **Menthen.** *Bildung.* Aus Pfefferminzcampher (Menthol) $C_{10}H_{20}O$ und H_2SO_4 oder P_2O_5 (WALTER, *A.* 32, 289).
Siedep.: 163°; spec. Gew. = 0,851 bei 21° (W.). Siedep.: 167,4° (kor.); spec. Gew. bei 0° = 0,8226, bei 10° = 0,8145, bei 20° = 0,8073, bei 60° = 0,7761 (gegen Wasser von 4°) (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 53). Rechtsdrehend; $[\alpha]j = + 13{,}25°$. Molekularrefraktion = 74,0 (A., Y.). Mäfsig löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, Ligroïn und Terpentinöl. Liefert mit HJ ein unbeständiges Additionsprodukt. Mit Chlor entsteht $C_{10}H_{13}Cl_5$. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_{10}H_{18}.Br_4$ das unter dem Einflusse der Wärme und schliefslich des Natriums in HBr und Cymol $C_{10}H_{14}$ zerfällt (BECKETT, WRIGHT, *Bl.* 26, 86). Liefert beim Behandeln mit viel rauchender Salpetersäure dieselbe zweibasische Säure wie Menthol (s. d.) (MORIYA, *Soc.* 39, 79).

Hydrochlorid $C_{10}H_{19}Cl$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Menthen mit rauchender Salzsäure (ATKINSON, YOSHIDA, *Soc.* 41, 54). — Gelbes Oel.

Dimenthen $C_{20}H_{36}$. *Bildung.* Aus Pfefferminzcampher und koncentrirter H_2SO_4 (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 530). — Flüssig; Siedep.: 320°; spec. Gew. = 0,894. Inaktiv. Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure.

11. **Dekahydronaphtalin.** Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

12. **Kohlenwasserstoff aus Dekanaphten** $C_{10}H_{20}$ s. Chlordekanaphten $C_{10}H_{19}Cl$.

10. Undekin $C_{11}H_{20}$.

1. **Rutyliden.** *Bildung.* Aus $C_{11}H_{22}Cl_2$ (aus Rautenöl $CH_3.CO.C_9H_{13}$ und PCl_5) mit alkoholischem Kali bei 130° (GIESECKE, *Z.* 1870, 431). — Siedep.: 198—202° (G.); 210—215° (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weifs und die Cu_2Cl_2-Lösung braungelb.

2. **Kohlenwasserstoff aus Hendekanaphten** s. Chlorhendekanaphten $C_{11}H_{21}Cl$.

11. Dodekine $C_{12}H_{22}$.

1. **Naphtol** (?). *Vorkommen.* Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, *Berz. Jahresb.* 21, 473). — Siedep.: 190°.

2. Aus **Diallyldihydrojodid** $(C_3H_5)_2.2HJ$ und Zinnnatrium (WÜRTZ, *Bl.* 2, 164). — Siedep.: 190—200°.

3. Aus **Anethol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 260° (LANDOLPH, *B.* 9, 725). — Siedep.: 210—212°.

4. **Dodekyliden.** *Bildung.* Aus Dodekylenbromid $C_{12}H_{24}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372).
Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen — 9°. Siedep.: 105° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8030 bei 0°/4°; = 0,7917 bei 15°/4°; = 0,7788 bei 32,5°/4°.

12. Tetradekyliden $C_{14}H_{26}$.

Bildung. Aus Tetradekylenbromid $C_{14}H_{28}.Br_2$ und alkohoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1372).
Grofskrystallinische Masse. Schmelzp.: + 6,5°. Siedep.: 134° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8064 bei 6,5°/4° (flüssig); = 0,8000 bei 15,2°/4°; = 0,7892 bei 30°/4°.

13. Benylen $C_{15}H_{28}$.
Bildung. Aus Triamylenbromid $C_{15}H_{30}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (BAUER, VERSON, *A.* 147, 252).
Siedep.: 223—228°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0°. Giebt mit Brom: $C_{15}H_{28}.Br_2$.

14. Cetylen $C_{16}H_{30}$.
Bildung. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, *A.* 143, 268).
Glasglänzende Tafeln. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 160° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 17, 1373). Siedep.: 280—285° (CH.). Spec. Gew. = 0,8039 bei 20°/4° (flüssig); = 0,7969 bei 30°/4° (KRAFFT).

15. Oktadekyliden $C_{18}H_{34}$.
Bildung. Aus Oktadekylenbromid $C_{18}H_{36}.Br_2$ und alkoholischem Kali bei 150° (KRAFFT, *B.* 17, 1374). — Blätter. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 184° bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8016 bei 30°/4° (flüssig).

16. Eikosylen $C_{20}H_{38}$.
Bildung. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schmelzp.: 37°) geht beim Erhitzen mit PCl_5 auf 170° in ein Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ über, das bei der Destillation im Vakuum in ein bei 225—230° siedendes Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ übergeführt wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt das Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ weiter in HCl und Eikosylen (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 12, 69).
Flüssig; Siedep.: 314—315°. Spec. Gew. = 0,8181 bei 24°. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom.

Chlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$. Hellgelbes Oel. Spec. Gew. 1,013 bei 24° (L., H.).
Bromid $C_{20}H_{38}Br_2$. Gelbes Oel (L., H.).

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ oder $C_nH_{2n-3}Br$ verlieren, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, Bromwasserstoff und gehen in Karbüre C_nH_{2n-4} über. Diese nehmen direkt bis zu sechs Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe C ⋮ CH, so erzeugen sie Niederschläge in ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung.

Isomer mit den ungesättigten Karbüren C_nH_{2n-4} sind die Terpene $C_{10}H_{16}$ (Terpentinöl u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen nach diesen abgehandelt.

1. Kohlenwasserstoffe C_5H_6.

1. **Valylen** $CH_2{:}C(CH_3).C{⋮}CH$ oder $CH_3.CH{:}CH.C{⋮}CH$. *Bildung.* Aus Valerylendibromid $C_5H_8Br_2$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372).
Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 50°. Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem Hexabromid $C_5H_6Br_6$. Giebt mit ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen gelben Niederschlag von $(C_5H_5)_2Cu_2$, welcher auch bei der Einwirkung von Bromvalerylen C_5H_7Br auf die Kupferlösung entsteht. Mit verdünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regenerirt.
$C_5H_5.Ag$. Weifser Niederschlag.

2. **Pirylen.** *Bildung.* Bei der Destillation von Dimethylpiperideïn-α-Methyljodid über Natronkali (LADENBURG, *B.* 15, 1024). $C_7H_{13}N.CH_3J = C_5H_6 + N(CH_3)_3 + HJ$.
Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 60°. Unlöslich in Wasser. Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

2. Hexone C_6H_8.

1. **Hexon.** *Bildung.* Durch Kompression von Leuchtgas, das durch Glühen von Fetten und Harzen gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165).
Siedep.: 80—85°; spec. Gew. = 0,8022.

2. Im **Steinöl von Amiano** ist ein bei 85,5° siedender Kohlenwasserstoff C_6H_8 enthalten (DUMAS, *A.* 6, 257).

3. **Diallylen** $C_3H_5.CH_2.C ⋮ CH$ (?). *Bildung.* Aus Chlordiallyl C_6H_9Cl (erhalten durch Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$) und alkoholischem Kali bei 100° (HENRY, *J.* 1878, 380).

Flüssig; Siedep.: 70°; spec. Gew. = 0,8579 bei 18,2°. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag $C_6H_7Cu.H_2O$, mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.C_2H_6O$ und mit wässeriger Silberlösung einen Niederschlag $C_6H_7Ag.H_2O$. — Verbindet sich erst mit vier Atomen Brom zu $C_6H_8.Br_4$ und dann mit sechs Atomen zu $C_6H_8.Br_6$.

3. Heptone C_7H_{10}.

1. *Bildung.* Aus **Diallylcarbinolchlorid** $C_7H_{11}Cl$ und alkoholischem Kali (SAYTZEW, *A.* 185, 144). — Siedep.: 115°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_7H_{10}Br_6$, das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

2. **Hydrotoluol.** Siehe Toluol C_7H_8.

4. Okton C_8H_{12}.

o-Hydroxylol s. o-Xylol C_8H_{10}.

5. Nonone C_9H_{14}.

1. **Carpen.** *Bildung.* Bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 252). — Siedep.: 155—157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges $C_9H_{13}Br$ und $C_9H_{12}Br_2$.

2. **Dihydroäthyltoluol** s. m-Aethyltoluol C_9H_{12}.

6. Dekone $C_{10}H_{16}$.

1. **Aus Diamylen.** *Bildung.* Rutylenbromid $C_{10}H_{18}Br_2$ wird mit alkoholischem Kali behandelt (BAUER, VERSON, *A.* 151, 52).

Terpentinölartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—150° (TUGOLESOW, *Ж.* 13, 447). Zieht begierig Sauerstoff an. Verbindet sich direkt mit Brom. Das Bromid $C_{10}H_{16}Br_2$ giebt beim Erhitzen mit Anilin k e i n Cymol $C_{10}H_{14}$ (T.). Mit Salzsäuregas entsteht die nicht unzersetzt bei 180—200° siedende Verbindung $(C_{10}H_{16})_2.HCl$.

2. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 73).

a. Hydro-m-Methylcumol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in Cymol $C_{10}H_{14}$ übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl. Bildet kein Hydrat.

b. Siedep.: 172,5° bei 784,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

3. **Oktohydronaphtalin.** Siehe Naphtalin $C_{10}H_8$.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$.

1. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$ (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 80).

a. Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmitteln fast ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophtalsäure. Verbindet sich nicht mit HCl.

b. Siedep.: 202—203°. Riecht äufserst schwach melissenartig. Wird bei der Oxydation total verbrannt.

2. β- **Paracoten** $C_{11}H_{18}$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 78).

Flüssig. Siedep.: 170—172°. Spec. Gew. = 0,8846 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -0,63°$. Dampfdichte = 4,83 (ber. = 4,87). Absorbirt nicht Salzsäuregas.

8. Dodekone $C_{12}H_{20}$.

1. Aus **Carbazolin.** *Bildung.* Carbazolin $C_{12}H_{19}N$ wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 357). — Siedep.: 225°.

2. Aus **Aceton** (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitäther $C_{12}H_{20}O$ mit $ZnCl_2$ (BAEYER, *A.* 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. Aus **Dimethylallylcarbinol** $(CH_3)_2.C:C.CH:CH_2.(CH_3)_2C.CH_2.CH:CH_2$ (?). *Bildung.* Bei dreitägigem Erhitzen von 1 Vol. Dimethylallylcarbinol $C_6H_{12}O$ mit 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O), im Rohr, auf 100° (NIKOLSKY, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 27, 380). Der Röhreninhalt wird, nach dem Waschen mit Wasser und Soda, rektificirt, zuletzt über P_2O_5.

Flüssig. Siedep.: 196—198° (i. D.). Spec. Gew. = 0,8530 bei 0°; = 0,8385 bei 20° 0° (N., S.); = 0,8512 bei 0°; = 0,8449 bei 9,8° 0°; = 0,8349 bei 21,4° 0°; Molekularbrechungsvermögen = 92,4 (ber. = 86) (ALBITZKY, Ж. 15, 524). Verharzt beim Destilliren über Natrium (N., L.). Wird von koncentrirtem Chromsäuregemisch, schon in der Kälte, oxydirt und liefert dabei Aceton, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich eine syrupartige Säure, deren Salze amorph und leicht löslich sind. Verbindet sich heftig mit Brom, dabei ein unbeständiges Additionsprodukt bildend. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht ein terpentinartig riechendes Oel $C_{12}H_{20}.HCl$.

4. **Dekahydrodiphenyl.** Siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$.

9. Quindekone $C_{15}H_{26}$.

1. *Bildung.* Aus **Benylenbromid** $C_{15}H_{28}Br_2$ und alkoholischem Kali (BAUER, VERSON, *A.* 147, 255). — Siedep. 220°.

2. **Santon** $C_{15}H_{26}$. *Bildung.* Entsteht, neben Jodsanton, beim Behandeln von Santonsäure mit HJ (CANNIZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). — Flüssig. Siedep.: 235—245°; 110—112° bei 5 mm.

Jodsanton $C_{15}H_{25}J$. Flüssig. Siedep.: 143—145° bei 5 mm (CANNIZARO, AMATO). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gröfstentheils in HJ und einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (?).

Wird das leichte **Theeröl**, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niederer Temperatur (*A.* 125, 103) erhalten wird, mit koncentrirter Schwefelsäure geschüttelt und dann destillirt, so gehen Karbüre C_nH_{2n+2} und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe über. Zurück bleibt ein Theer, aus dem bei weiterem Erhitzen Karbüre C_nH_{2n-4} abdestilliren: $C_{12}H_{20}$ (Siedep.: 210°); $C_{14}H_{24}$ (Siedep.: 240°) und $C_{16}H_{28}$ (Siedep.: 280°) (SCHORLEMMER, *A.* 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Polymerisirung (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Karbüre C_nH_{2n-2} entstanden. Sie verbinden sich, in der Kälte, mit zwei Atomen Brom. Von Chromsäuregemisch werden sie zu Essigsäure oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

E. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Von den ungesättigten achtwerthigen Kohlenwasserstoffen sind bisher nur Dipropargyl und Tropiliden bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} besitzt eine ganz andere Konstitution. Diese Körper verhalten sich in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reihen tritt nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Kondensation der Terpene $C_{10}H_{16}$ ($C_{15}H_{24} = 1^1/_2C_{10}H_{16}$), durch Wasserstoffaddition an aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphtalinhexahydrür $C_{10}H_{14}$), — und durch Wasseraustritt aus Campherarten. Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch unerforscht.

1. Dipropargyl $C_6H_6 = CH \vdots C.CH_2.CH_2.C \vdots CH$.

Bildung. Beim Destilliren von Diallyltetrabromid $(C_3H_5)_2.Br_4$ mit überschüssigem festem Kali und Kochen des hierbei gebildeten Dibromdiallyls $(C_3H_4Br)_2$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 6, 956).

Intensiv riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°. Spec. Gew. = 0,81 bei 18°. Verbrennungswärme (des gasförmigen Dipropargyls) bei 19° = 883,230 Cal. (THOMSEN, *B.* 15, 330). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether u. s. w. Verbindet sich äufserst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung. Polymerisirt sich sehr leicht, namentlich beim Erhitzen. Scheidet auch beim Stehen in der Kälte ein polymeres Harz ab, das beim Erhitzen verpufft (HENRY, *B.* 14, 402); eine Umwandlung in Benzol gelingt hierbei nicht (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 195).

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen Zustande bei 100°. — $Ag_2.C_6H_4 + 2H_2O$. Weifser Niederschlag. Sehr explosiv.

Tetrabromid $C_6H_6.Br_4$. Zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,4640 bei 9° (HENRY, *B.* 6, 959). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Oktobromid $C_6H_6.Br_8$. *Bildung.* Aus dem Tetrabromid und Brom (HENRY, *B.* 7, 21). — Trikline Prismen oder Tafeln (aus CS_2); Körner (aus Aether). Schmelzp.: 140 bis 141°.

Tetrajodid $C_6H_6.J_4$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Dipropargyl mit einer Lösung von Jod in KJ (HENRY, *B.* 14, 399). — Quadratische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2. Wird von alkoholischem Kali total zersetzt. Verbindet sich nicht mit Brom.

2. Tropiliden C_7H_8.

Bildung. Bei der Destillation von Dimethyltropinjodid $C_9H_{17}NO.CH_3J$; mit Kali entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Destillation von Dimethyltropin und von Tropin mit Natronkalk (LADENBURG, *A.* 217, 133). $C_9H_{17}NO.CH_3J + HKO = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + KJ + 2H_2O$.

Flüssig. Siedep.: 114°. Spec. Gew. = 0,9129 bei 0°/4°. Unlöslich in Wasser. Absorbirt direkt Brom. Giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung keinen Niederschlag.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{24}$.

Siehe Terpentinöl $C_{10}H_{16}$ und ätherische Oele.

4. Dicamphenhydrür $C_{20}H_{34}$.

Bildung. Entsteht in zwei Modifikationen beim Erhitzen von krystallisirtem, salzsaurem Terpentinöl $C_{10}H_{16}.HCl$ mit Natrium (LETTS, *B.* 13, 793). Das zähflüssige Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe sondert, bei längerem Stehen, Krystalle der festen Modifikation ab.

Festes Dicamphenhydrür. Krystalle. Schmelzp.: 94°. Siedep.: 321—323,6°. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch nur wenig angegriffen. Brom wirkt in der Kälte nicht ein.

Flüssiges Dicamphenhydrür. MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 19, 150) erhielt aus salzsaurem Terpentinöl und Natrium nur flüssiges Dicamphenhydrür. Er fand den Siedepunkt = 321° (kor.); spec. Gew. = 0,9574 bei 19°. $[\alpha]_D = + 21,18°$. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol; löslich in 5 Vol. absoluten Alkohols; fast unlöslich in Alkohol von 95% und in Eisessig. Wird von Vitriolöl nicht verändert; kochende koncentrirte Salpetersäure wirkt kaum ein.

II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

A. Fluorderivate.

1. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

1. Methylfluorid CH_3Fl. Gas, das beim Erwärmen von $CH_3.K.SO_4$ mit KFl entweicht. Greift das Glas nicht an. 100 Vol. Wasser lösen bei 15° 166 Vol. CH_3Fl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 59).

2. Aethylfluorid C_2H_5Fl. Gas. Entsteht beim Erwärmen von $C_2H_5.K.SO_4$ mit KFl.HFl (FREMY, *A.* 92, 247).

Aus Isobutylalkohol und HFl entsteht kein **Isobutylfluorid**; auch nicht in Gegenwart von $ZnFl_2$ (YOUNG, *Soc.* 39, 489).

3. Isoamylfluorid $C_5H_{11}Fl$. *Bildung.* Bei längerem Einleiten von HFl in kalt gehaltenes Amylen (S. YOUNG, *Soc.* 39, 490). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen 72—92°. Dasselbe (?) Isoamylfluorid entsteht beim Erhitzen von Fluorsilber mit Isoamyljodid.

B. Chlorderivate.

1. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} sind identisch mit den Salzsäureestern der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_x$. Man erhält sie nicht blos durch Einführen von Chlor in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, sondern auch durch Austausch des

Hydroxyls in den Alkoholen gegen Chlor. Je nachdem das Chlor mit einem zweifach (oder dreifach im CH_3Cl), einfach oder gar nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden ist, bezeichnet man die Chloride als primäre, sekundäre oder tertiäre.

$CH_3.Cl$ $CH_3.CH_2Cl$	$CH_3.CHCl.CH_3$	$CH_3.\overset{C_2H_5}{C}Cl.CH_3$
Primäre Chloride	Sekundäres Chlorid	Tertiäres Chlorid.

Man erhält die Chlorderivate durch direktes Einleiten von Chlor in den Kohlenwasserstoff. Die Wirkung des Chlors wird bedeutend verstärkt, wenn man im Sonnenlichte operirt oder in Gegenwart von etwas Jod oder $SbCl_5$. In normalen Kohlenwasserstoffen verdrängt das Chlor zunächst ein Atom Wasserstoff am letzten Kohlenstoffatom und gleichzeitig auch am vorletzten. Aus Normalpentan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ entstehen $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. In sekundären Kohlenwasserstoffen scheint das Chlor zunächst auf das einfachhydrogenisirte Kohlenstoffatom zu wirken. Sekundäres Butan $(CH_3)_3CH$ liefert $(CH_3)_3CCl$.

Die Monochlorderivate $C_nH_{2n+1}Cl$ gewinnt man bequemer aus Alkoholen, als aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}. Im letzteren Falle bilden sich nämlich nicht nur isomere Chloride, sondern es ist auch nicht zu vermeiden, dass die Chlorirung weiter geht, und man daher das Monochlorid erst durch mühsames Fraktionniren rein gewinnt. Viel leichter erfolgt die Bildung der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ durch Behandeln der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ mit PCl_3, PCl_5 oder $POCl_3$. Es erfolgt ein Austausch von OH gegen Cl, und das Chlor nimmt natürlich dieselbe Stelle ein, wie vorher das Hydroxyl. Aus einem primären Alkohol $R.CH_2.OH$ entsteht also ein primäres Chlorid $R.CH_2Cl$ u. s. w. Viel schwerer erfolgt die Chloridbildung durch Behandeln der Alkohole mit Salzsäure. In Gegenwart von Chlorzink erfolgt die Vereinigung des Alkohols mit der Salzsäure leichter und schneller. Die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ lassen sich auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Salzsäure darstellen. Da hierbei das Chlor der Salzsäure an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht, so resultiren hierbei sekundäre oder tertiäre Chloride. Nur mit Aethylen kann ein primäres Chlorid entstehen:

$$CH_2{:}CH_2 + HCl = CH_3.CH_2.Cl \qquad (CH_3)_2C{:}CH_2 + HCl = (CH_3)_2.CCl.CH_3.$$

Die Methoden zur Darstellung von Chloriden (Salzsäureestern) $C_nH_{2n+1}Cl$ aus Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ sind von Groves (*A.* 174, 372) geprüft worden. Er empfiehlt, 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink mit $1^1/_2$—2 Thln. Alkohol zu übergiefsen und in das kochende Gemisch, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, trockenes Salzsäuregas einzuleiten. Ebenso verfährt Krüger (*J. pr.* [2] 14, 195). Bei den höheren primären Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ entstehen hierbei aber zugleich sekundäre Chloride (Schorlemmer, *B.* 7, 1792), indem $ZnCl_2$ aus den Alkoholen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} abspaltet, welche sich mit HCl zu sekundären Chloriden verbinden.

Die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ zeigen das allgemeine Verhalten der Ester überhaupt (siehe zusammengesetzte Aether), nur werden sie von fixen Alkalien nicht so leicht verseift, d. h. in Säure und Alkohol gespalten, wie die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren. Mit Ammoniak liefern sie Alkoholbasen $C_nH_{2n+1}.NH_2$.

Die alkoholische Lösung der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim anhaltenden Kochen mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Umsetzungen ein. Chlor liefert Substitutionsprodukte. Mit viel Wasser (10—15 Thle.) im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über. $C_4H_9Cl + H_2O = HCl + C_4H_9.OH$ (Niederist, *A.* 186, 388). Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen beim Glühen mit Alkalien (Natronkalk) und ebenso beim Erhitzen mit PbO auf 220—225° in HCl (HBr, HJ) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Ein solche Spaltung erfolgt besonders leicht bei sekundären und tertiären Chloriden.

Verbrennungswärme von CH_3Cl, $CHCl_2$, $C_2H_5.Cl$, $CH_3.CHCl_2$: Berthelot, *A. ch.* [5] 23, 217, 225.

Die Dichlorderivate $C_nH_{2n}Cl_2$ entstehen: 1. Durch Einleiten von Chlor in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$. — 2. Durch direktes Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Chlor. Es gelingt aber nur mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} von der Formel $CHR{:}CH_2$ oder $CHR{:}CHR_1$ Chloradditionsprodukte darzustellen. Die Chloride der anderen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind dermafsen unbeständig, dass sie im Momente des Entstehens sofort mehr oder weniger vollständig zerfallen. $C_nH_{2n}Cl_2 = C_nH_{2n-1}Cl + HCl$. — 3. Durch Vereinigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit Salzsäure. Hierbei lagern sich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom. $CH \vdots CH + 2HCl = CH_2{:}CHCl + HCl = CH_3.CHCl_2$. — 4. Durch Behandeln der Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n}(OH)_2$ mit PCl_5. — 5. Durch Behandeln der Aldehyde $C_nH_{2n+1}.CHO$ oder Ketone $(C_nH_{2n+1})_2.CO$ mit PCl_5. In diesem Fall sind natürlich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlen-

stoffatom gebunden. $CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$. — $CH_3.CO.CH_3 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_3 + POCl_3$.

Die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ sieden höher als die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$. Von den isomeren Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$ hat dasjenige den höchsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am meisten auseinander liegen, und dasjenige den niedrigsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am nächsten zusammen liegen, also an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (S. 51). Die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ sind viel reaktionsfähiger als die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali verlieren sie ein Atom Chlor nach dem anderen, in der Form von HCl.

$$CH_2Cl.CH_2Cl + KHO = CH_2{:}CHCl + KCl + H_2O \quad \text{und}$$
$$CH_2{:}CHCl + KOH = CH \vdots CH + KCl + H_2O.$$

Das Chlor tritt hierbei mit dem Wasserstoff des zunächst gelagerten Kohlenstoffatomes aus, und zwar entzieht es den Wasserstoff dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom (S. 125). Hierbei können aber isomere Derivate entstehen. Aus dem Propylenchlorid $C_3H_6Cl_2$ erhält man, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, zwei isomere Chlorpropylene C_3H_5Cl, je nachdem zunächst das äufsere oder das innere Chloratom austritt.

$$CH_3.CHCl.CH_2Cl = CH_3.CCl{:}CH_2 + HCl \quad \text{und} \quad = CH_3.CH{:}CHCl + HCl.$$

Der Austausch von Chlor gegen Hydroxyl gelingt bei den Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$, in welchen natürlich beide Chloratome nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein dürfen, nur sehr schwer. Dafür gelingt die Auswechselung von Chlor gegen Schwefel sehr leicht. Beim Kochen von Aethylenchlorid mit der alkoholischen Lösung von K_2S oder KHS entstehen Dithioglykol, resp. Aethylensulfid. I. $CH_2.Cl.CH_2Cl + K_2S = (CH_2)_2S + 2KCl$. — II. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2KHS = HS.CH_2.CH_2.SH + 2KCl$. Mit NH_3 liefern eben diese Chloride zweisäurige Alkoholbasen.

Die Chloride $C_nH_{2n-1}Cl_3$ gewinnt man durch Einleiten von Chlor in die Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ oder $C_nH_{2n}Cl_2$ und durch Vereinigen der gechlorten Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-1}Cl$ mit Chlor. Das Chlorid $C_3H_5Cl_3$ kann durch Behandeln von Glycerin $C_3H_5(OH)_3$ mit PCl_5 gebildet werden.

Durch alkoholisches Kali wird den Chloriden $C_nH_{2n-1}Cl_3$ u. s. w. Salzsäure entzogen, ganz wie bei den Chloriden $C_nH_{2n}Cl_2$. $CHCl_2.CH_2Cl - HCl = CCl_2{:}CH_2$. Die primären Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ tauschen, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, das Chlor gegen Aethoxyl aus.

$$CH_3.CH_2Cl + C_2H_5.OH + KHO = CH_3.CH_2.OC_2H_5 + KCl + H_2O.$$

Um einem solchen Chloride HCl zu entziehen, muss man es mit Kalk glühen. Ueber das Verhalten der sekundären Chloride gegen alkoholisches Kali liegen keine Beobachtungen vor. Chloroform liefert mit alkoholischem Kali dreibasischen Ameisenäther. $CHCl_3 + 3KOH + 3C_2H_5.OH = CH(OC_2H_5)_3 + 3KCl + 3H_2O$. Dem Chloroform kann eben nicht direkt Chlorwasserstoff entzogen werden, und daher tritt doppelte Umsetzung ein.

So oft ein Haloïdderivat Haloïdwasserstoff verliert, wird Wasserstoff von demjenigen Kohlenstoffatom genommen, welches sich neben dem mit Chlor verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Findet sich kein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom vor, (wie bei $CHCl_3$), so wird durch Kali kein Haloïdwasserstoff entzogen, sondern es tritt Austausch des Haloïds gegen Aethoxyl OC_2H_5 ein. Aus Bromisobutylen $(CH_3)_2C{:}CHBr$ entsteht mit KOH und Alkohol kein Kohlenwasserstoff C_4H_6, sondern der Aethyläther $(CH_3)_2.C{:}CH.OC_2H_5$.

In allen Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} kann das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Diese Reaktion gelingt zuweilen durch Behandeln der Chloride mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol oder durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Essigsäure (oder HCl). Am sichersten vollführt man sie aber durch Erhitzen der Chlorderivate mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohr.

1. Derivate des Methans CH_4.

Methylchlorid (Chlormethan) CH_3Cl. *Bildung.* Aus Holzgeist, NaCl und H_2SO_4 (Dumas, Peligot, *A.* 15, 17). Aus Sumpfgas und Chlor (Berthelot, *A. ch.* [3] 52, 97). — *Darstellung.* 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in die kochende Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (Groves, *A.* 174, 378). — Man erhitzt salzsaures Trimethylamin auf 326° (Vincent, *J.* 1878, 1135).

Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedet bei —23,73° (Regnault); —21° (Berthelot). Spec. Gew. = 0,99145 bei —23,7°; = 0,95231 bei 0°; = 0,91969 bei 17,9°;

= 0,87886 bei 39° (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). 1 Vol. Wasser löst 4 Vol. CH_3Cl; 1 Vol. absoluter Alkohol löst 35 Vol. $CHCl_3$; 1 Vol. Eisessig löst 40 Vol. CH_3Cl (BERTHELOT). Giebt mit Chlor im Sonnenlichte CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Die Chlorirung erfolgt am leichtesten, wenn man das Gemenge von Chlor und CH_3Cl über Thierkohle leitet, die auf 250—350° erhitzt ist. Wendet man hierbei Brom an, so entstehen CH_2Br_2, $CHBr_3$ und CBr_4 (DAMOISEAU, *J.* 1881, 376).

Methylenchlorid (Dichlormethan) CH_2Cl_2. *Bildung.* Aus CH_3Cl und Cl (REGNAULT, *A.* 33, 328). Aus CH_2J_2 und Cl (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *Z.* 1868, 714).

Darstellung. Man leitet Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Methylenjodid (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276). Man lässt allmählich Salzsäure auf ein Gemisch von Zink, 1 Vol. $CHCl_3$ und 2—3 Vol. Alkohol fliefsen (GREENE, *J.* 1879, 490).

Flüssig. Siedep.: 41,6° (kor.); spec. Gew. = 1,37777 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 195). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei konstantem Druck) = 106,8 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68).

Verbindung $CH_2Cl_2.2H_2S + 23H_2O$. *Darstellung.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 17). — Krystalle.

Chloroform (Trichlormethan) $CHCl_3$. *Bildung.* Bei der Wirkung von Chlorkalk auf Weingeist (SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] 48, 131), oder Aceton (LIEBIG, *A.* 1, 199), aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Beim Behandeln von Chloral mit Alkalien (LIEBIG, *A.* 1, 199). $CCl_3.CHO + KHO = CHCl_3 + CHO_2.K$. Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Ammoniak (DUMAS, *A.* 32, 113). $CCl_3.CO_2H = CHCl_3 + CO_2$. Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Weingeist wird wahrscheinlich zunächst Aldehyd gebildet und dieser dann chlorirt. I. $2C_2H_6O + Ca(ClO)_2 = 2C_2H_4O + CaCl_2 + 2H_2O$; II. $2C_2H_4O + 3Ca(ClO)_2 = 2C_2HCl_3O + 3Ca(OH)_2$ oder:

$$4Ca(ClO)_2 + 2C_2H_6O = 2C_2HCl_3O + CaCl_2 + 3CaO + 5H_2O$$
$$= 2CHCl_3 + (CHO_2)_2Ca + CaCl_2 + 2CaO + 4H_2O.$$

Darstellung. 430 g Chlorkalk (25procentiger) werden mit 1½ l Wasser angerührt 100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5%) zugegeben und destillirt (BELOHOUBEK). Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das $CHCl_3$ ab, schüttelt es wiederholt mit koncentrirter Schwefelsäure und rektificirt. Die in Fabriken erhaltene Ausbeute an $CHCl_3$ entspricht der Gleichung: $4C_2H_6O + 16CaOCl_2 = 2CHCl_3 + 13CaCl_2 + 3Ca(CHO_2)_2 + 8H_2O$ (d. h. 1 Thl. $CHCl_3$ aus 1 Thl. C_2H_6O) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 114). Die bei der Chloroformdarstellung zuweilen beobachtete Gasentwicklung rührt von reinem Sauerstoff her, veranlasst durch eine Selbstzersetzung des Chlorkalks (BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 22, 347). Nach CURTMAN (Privatmitth.) ist der Zusatz von Kalk, bei der Darstellung von Chloroform schädlich, weil er die Ausbeute von $CHCl_3$ vermindert. — Aus Chloral: 100 Thle. wasserfreies Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und digerirt.

Prüfung. Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimengungen an, welche durch fraktionnirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chloral bereitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süfslichen Geruch und bräune sich nicht beim Schütteln mit koncentrirter H_2SO_4.

Reaktion auf Chloroform. Beim Eingiefsen von $CHCl_3$ in ein Gemenge von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isophenylcyanids auf.

Quantitative Bestimmung. Man erwärmt Chloroform mit FEHLING'scher Lösung (BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728). $CHCl_3 + 2CuO + 5KHO = Cu_2O + 3KCl + K_2CO_3 + 3H_2O$.

Aetherisch riechende, süfslich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Schmelzp.: — 70° (BERTHELOT, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (kor.). Spec. Gew. = 1,52637 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 60,9° bei 754,3 mm. Spec. Gew. bei 11,8/4° = 1,5039; bei 60,9/4° = 1,4081 (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 3,150 (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloïde, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silberlösung. Bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121).

Wird durch Reduktionsmittel (Zn und H_2SO_4) in Methylenchlorid übergeführt, durch Alkohol und Zinkstaub in Methan, durch Chromsäure in $COCl_2$. Kaliumamalgam bildet Acetylen C_2H_2. Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäure und Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (GEUTHER, *A.* 123, 121). $CHCl_3 + 4KHO = CHKO_2 + 3KCl + 2H_2O$. Durch $CHCl_3$ kann CO an Phenole angelagert werden (siehe S. 87). Mit Natriumalkoholat entsteht $CH(OC_2H_5)_3$. Chloroform und Ammoniak setzen

sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure: $CHCl_3 + NH_3 = CNH + 3HCl$ Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO, SO_3HCl, $S_2O_5Cl_2$ (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). Verbindet sich mit Schwefelwasserstoff. — Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter Bildung von rothbrauner, amorpher Chloräthulminsäure $C_6H_9ClO_2$ (HARDY, *A. ch.* [3] 65. 340).

Verbindung $CHCl_3 + 2H_2S + 23H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 0° H_2S in ein Gemenge von $CHCl_3$ und Wasser (LOIR, *J.* 1852, 560; FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 12).
Reguläre Krystalle. Spec. Gew. = 1,05. Riecht unangenehm. Unlöslich in kaltem Wasser oder $CHCl_3$. Leicht zersetzbar.

Chlorkohlenstoff (Perchlormethan) CCl_4. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorofom (REGNAULT, *A.* 33, 332), Sumpfgas (DUMAS, *A.* 33, 187) oder auf Schwefelkohlenstoff (KOLBE, *A.* 45, 41; 54, 146). Durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit ClJ auf 165° (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 537). — *Darstellung.* Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet in die siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter 100° Siedende wird mit Aetzkalilösung gekocht (HOFMANN, *A.* 115, 264).

Flüssig; siedet bei 76,5° (REGNAULT); 76,74° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spec. Gew. = 1,63195 bei 0°/4° (THORPE). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 75,6 bis 75,7° bei 753,7 mm; spec. Gew. = 1,6084 bei 9,5°/4°; 1,4802 bei 75,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Kritische Temperatur: 285,3° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633). Bildungswärme = 21,030 Cal. (dampfförmig), = 28,320 Cal. (flüssig) (THOMSEN, *B.* 15, 3001). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 2,756 (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Bewirkt Anästhesie (J. H. SIMPSON, *A.* 65, 122). Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, in Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt entsteht Kohlensäure. Ebenso beim Erhitzen mit viel Wasser auf 250°; mit wenig Wasser entsteht zunächst $CO.Cl_2$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 928). Liefert beim Erhitzen mit molekularem Silber auf 200° Perchloräthan C_2Cl_6 (GOLDSCHMIDT). Durch CCl_4 kann CO_2 an Phenole angelagert werden (s. S. 87). Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung: $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei 200° ein: 1. $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ und 2. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$ (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). Chlorkohlenstoff, durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich um: 1. $2CCl_4 = C_2Cl_4 + Cl_4$ und 2. $2CCl_4 = C_2Cl_6 + Cl_2$. Auch durch Erhitzen von Chlorkohlenstoff CCl_4 mit Kupferpulver auf 120° entsteht Perchloräthan C_2Cl_6. Mit alkoholischem Kali und Anilin giebt Chlorkohlenstoff Isophenylcyanid $C_6H_5.NC$ (s. Chloroform).

Verbindung $CCl_4.2H_2S + 23H_2O$. *Darstellung.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 19). — Oktaëdrische Krystalle. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Ziemlich beständig.

Verbindung $CCl_4.2H_2Se + 23H_2O$ (F.).

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Aethylchlorid $CH_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Metallchloriden ($SbCl_3$, $SnCl_2$, $FeCl_3$, $BiCl_3$, $AlCl_3$) auf Alkohol (ROUELLE [1759]). Aus Alkohol und HCl (BASSE [1801]). Aus Aethan (Dimethyl) und Chlor (DARLING, *A.* 150, 216). — *Darstellung.* Man sättigt die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmolzenem $ZnCl_2$ in 2 Thln. Alkohol (95 %) mit HCl-Gas und erwärmt schliefslich. Das C_2H_5Cl wird durch Wasser und koncentrirte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, *A.* 174, 372); KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). Man erwärmt ein mit HCl-Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, *Z.* 1871, 147).

Bei 12,5° (REGNAULT, *J.* 1863, 67) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich. Spec. Gew. = 0,9214 bei 0°; = 0,9176 bei 8°. Dampftension: REGNAULT; SCHACHERL, *A.* 206, 70. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Verbindet sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu $C_2H_5.O.SO_2.Cl$, $CH_2Cl.CH_2SO_2.OH$, und vielleicht $CH_2(OH).CH_2.SO_2.Cl$ (PURGOLD, *Z.* 1868, 669; *B.* 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet, entstehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, *A.* 139, 282). 1. $C_2H_5Cl + 2NaOH = C_2H_3NaO_2 + NaCl + H_4$ und 2. $C_2H_3NaO_2 + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$. Chlor wirkt im Sonnenlicht leicht auf Aethylchlorid ein.

Chlorderivate des Aethylchlorids: BEILSTEIN, *A*, 113, 110. GEUTHER, *J.* 1870, 436; *Z.* 1871, 147. STÄDEL, *Z.* 1871, 197 und 513; *B.* 6, 1403; *A.* 195, 182. KRÄMER, *B.* 3, 257. PIERRE, *A.* 80, 125.

Aethylchlorid und Brom erzeugen im Sonnenlicht: $CH_3.CHBrCl$, $CH_3.CBr_2Cl$, $CH_2Br.CHBrCl$, $CH_2Br.CBr_2Cl$, $CHBr_2.CBr_2Cl$ ... (DENZEL, *A.* 195, 204).

Verbindung $C_2H_5Cl.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 24).

Dichloräthan $C_2H_4Cl_2$. 1. α-Dichloräthan, Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Aethylchlorid und Chlor (REGNAULT, *A.* 33, 312). Beim Behandeln von Aldehyd mit PCl_5 (BEILSTEIN). Beim Zerlegen von Acetylenkupfer mit koncentrirter Salzsäure (SABANEJEW, *A.* 178, 111).

Darstellung. Man leitet ein Gemenge von Chlor und Aethylchlorid über, auf 250 bis 400° erhitzte, Thierkohle (DAMOISEAU, *Bl.* 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: 59,9° (kor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0°; 1,1863 bei 12,24°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 183). Siedep.: 57,4—57,6° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,1743 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). Spec. Gew. = 1,2124 bei 0°; = 1,1805 bei 22°/0°; Refraktionskoëfficient bei 24,7°: n_A = 1,405 724; Molekularrefraktion = 34,10 (KANONNIKOW, Dissertation, KASAN [1880] 107). Siedep.: 57—57,7° bei 738,7 mm; spec. Gew. = 1,2013 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 650. Siedep.: 57,7° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Siedep.: 56,7—56,9° bei 749,1 mm; spec. Gew. = 1,1895 bei 9,8°/4°; = 1,11425 bei 56,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Kritische Temperatur: 254,5° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedep.: a^2 = 3,684 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Verbrennungswärme (für 1 Mol., bei konstantem Druck) = 267,1 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Chloräthylen C_2H_3Cl. Entwickelt mit Natrium bei 180—200°: Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und Chloräthylen C_2H_3Cl (TOLLENS, *A.* 137, 311). Beim Chloriren entstehen zunächst $CH_3.CCl_3$ und $CH_2Cl.CHCl_2$.

Verbindung $C_2H_4Cl_2.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

2. Aethylenchlorid (Elaylchlorid, Oel der holländischen Chemiker) $CH_2Cl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Aethylen und Chlor (DEIMAN, TROOSTWYK, BONDT, LAUWERENBURGH, *Crell's Annalen* [1795], 2, 200). Beim Einleiten von Aethylen in $SbCl_5$ oder in geschmolzenes Kupferchlorid (WÖHLER, *P.* 13, 297). Soll nach KRÄMER (*B.* 3, 259), neben Aethylidenchlorid, aus C_2H_5Cl und Cl gebildet werden, was STÄDEL (*Z.* 1871, 197; *A.* 195, 183) bestreitet. — *Darstellung.* Man leitet C_2H_4 in ein schwach erwärmtes Gemenge von 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. NaCl, 4 Thln. H_2O und 5 Thln. H_2SO_4 und destillirt erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, *A.* 94, 245).

Flüssig. Siedep.: 84,9° (PIERRE, *J.* 1847/48, 63); 83,5° (korr.) (THORPE, *Soc.* 37, 182); spec. Gew. = 1,28082 bei 0°/4° (THORPE); = 1,28034 bei 0° (PIERRE); = 1,2562 bei 20° (HAAGEN, *Bl.* 10, 355). Siedep.: 84,5—85° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,2521 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 10). Siedep.: 83,3° bei 749 mm: spec. Gew. = 1,2656 bei 9,8°/4°; = 1,1576 bei 83,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Siedep.: 84,1° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Refraktionskoëfficient bei t°: n_A = 1,441 466—0,000 446.t; Molekularrefraktion = 34,06 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 105). — Kapillaritätskonstante beim Siedep.: a^2 = 4,198 (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in KCl und Chloräthylen C_2H_3Cl. Ebenso wirkt Kalium (LIEBIG, *A.* 14, 37). $C_2H_4Cl_2 + K = C_2H_3Cl + KCl + H$. Aus Aethylenchlorid und NH_3 entstehen Aethylenbasen wie $N_2H_4.C_2H_4$, $N_2H_2(C_2H_4)_2$ u. s. w. Aus Aethylenchlorid und Aethylamin entstehen bei 180—200°: Collidin $C_8H_{11}N$, C_2H_5Cl und daneben NH_3 und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *B.* 17, 1907). I. $4C_2H_4Cl_2 + NH_2.C_2H_5 = C_8H_{11}N + 7HCl + C_2H_5Cl$. — II. $3NH_2(C_2H_5).HCl = 2NH_4Cl + N(C_2H_5)_3.HCl$.

Verbindung $C_2H_4Cl_2.2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 27).

Trichloräthan $C_2H_3Cl_3$. 1. Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Chloräthylen C_2H_3Cl und $SbCl_5$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 151). Aus Aethylchlorid und Chlor (KRÄMER *B.* 3, 261).

Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,4223 bei 0° (PIERRE, *A.* 80, 127); = 1,422 bei 17°. Siedep.: 114°; spec. Gew. = 1,4784 bei 0°; = 1,4406 bei 25,5°/0°; Refraktionskoëfficient bei 22° = 1,471 928; Molekularrefraktion = 42,26 (KANONNIKOW). Siedep.: 113,7° (kor.) bei 760 mm (STÄDEL, *B*, 15, 2563). Siedep.: 113,5—114° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 1,4577 bei 9,4°/4°; = 1,29453 bei 113,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 97). Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und α-$C_2H_2Cl_2$. Entwickelt mit Natrium: C_2H_4, $C_2H_2Cl_2$, H und Acetylen (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1496; 11, 61). Giebt mit H_2S und H_2O keine krystallisirte Verbindung, wie das isomere α-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ (FORCRAND).

2. Aethenyltrichlorid, α-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 317; GEUTHER, *J.* 1880, 435). — Bei 74,5° siedende Flüssigkeit (GEUTHER). Spec. Gew. = 1,3465 bei 0° (PIERRE, *A.* 80, 127); = 1,372 bei 16° (REGNAULT); = 1,3657 bei 0°; = 1,3249 bei 26°/4°; Refraktionskoëfficient bei 21°: n_A = 1,419 861; Molekularrefraktion = 42,0 (KANONNIKOW). Siedep.: 74,1° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Giebt mit Natriumalkoholat bei 100°: $C_2H_2Cl.OC_2H_5$, $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ und Essigsäure.

KRÄMER hat diesen Körper (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet.

Verbindung $C_2H_3Cl_3.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

Tetrachloräthan $C_2H_2Cl_4$. 1. Unsymmetrisches Tetrachloräthan a-$CH_2Cl.CCl_3$. *Bildung.* Durch Chloriren von Aethylenchlorid (LAURENT, *A.* 22, 292) oder von $CH_2Cl.CHCl_2$ (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 162).

Siedep.: 135° (REGNAULT); 138,6° (PIERRE, *A.* 80, 130). Spec. Gew. = 1,6116 bei 0° (P.), = 1,576 bei 19° (R.). Siedep.: 130,5° (i. D.) (STÄDEL, *B.* 15, 2563; vrgl. *A.* 195, 187). Siedep.: 135,1° (kor.) (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 317). Siedep.: 129,5—130°; spec. Gew. = 1,5825 bei 0°; = 1,5424 bei 26° 0°; Refraktionskoëfficient bei t°: $n_A = 1,477156 - 0,000437 . t$; Molekularrefraktion = 50,72 (KANONNIKOW). Giebt mit Natriumalkoholat: $C_2HCl_2.OC_2H_5$ und $CH_2(OC_2H_5).CO_2Na$.

Verbindung $C_2H_2Cl_4.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 26).

2. Symmetrisches Tetrachloräthan s-$CHCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Acetylen C_2H_2 und $SbCl_5$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 254). Aus Dichloraldehyd $CHCl_2.CHO$ und PCl_5 (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1871, 508).

Siedep.: 147° (kor.); spec. Gew. = 1,614 bei 0°, = 1,578 bei 24,3° (P., P.); = 1,6258 bei 0°; = 1,5897 bei 26° 0°; Refraktionskoëfficient bei t°: $n_A = 1,490509 - 0,000443 . t$; Molekularrefraktion = 50,60 (KANONNIKOW). Giebt mit alkoholischem Kali bei 88° siedendes C_2HCl_3. Zerfällt bei 100stündigem Erhitzen auf 360° in HCl und Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylen (SABANEJEW, *A.* 216, 262).

Pentachloräthan $C_2HCl_5 = CHCl_2.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 321) oder Aethylenchlorid (PIERRE, *A.* 80, 130). Aus Chloral und PCl_5 (PATERNÒ, *A.* 151, 117).

Siedep.: 159,1° (kor.); spec. Gew. = 1,70893 bei 0°, = 1,69263 bei 10,15° 4° (THORPE, *Soc.* 37, 192). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 161,7° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Refraktionskoëfficient bei 25,1°: $n_A = 1,487094$; Molekularrefraktion = 59,05° (KANONNIKOW). Erstarrt unterhalb — 18°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und C_2Cl_4.

Perchloräthan (Dreifachchlorkohlenstoff) $C_2Cl_6 = CCl_3.CCl_3$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Chlorirung von C_2H_5Cl (LAURENT, *A. ch.* [2] 64, 328) oder Aethylenchlorid (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 48). Entsteht auch beim Chloriren verschiedener Aethylverbindungen an der Sonne, z. B. von Diäthylsulfit (EBELMEN, BOUQUET, *A. ch.* [3] 17, 69), Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (REGNAULT, *A.* 34, 29), offenbar infolge von zunächst gebildetem Aethylchlorid. Aus Perchloräthylen C_2Cl_4 und Chlor (FARADAY). Beim Durchleiten von Perchlormethan CCl_4 durch ein glühendes Rohr (KOLBE, *A.* 54, 147); beim Erhitzen von CCl_4 mit Kupferpulver auf 120° (RADZISZEWSKI, *B.* 17, 834) oder mit molekularem Silber auf 200° (GOLDSCHMIDT, *B.* 14. 928). Aus Acetylchlorid und überschüssigem PCl_5 bei 180° (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 328). Aus Propylchlorid oder Isobutylchlorid und überschüssigem JCl_3 bei 200° (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1298). — *Darstellung.* Man bringt C_2H_5Cl oder $C_2H_4Cl_2$ und überschüssiges Chlor an der Sonne zusammen.

Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in rhombischen, campherartig riechenden Tafeln. Krystallisirt in drei Formen, welche durch Temperaturänderung in einander übergeführt werden können (LEHMANN, *J.* 1883, 369). Bei höchster Temperatur entstehen reguläre Krystalle, die bei Abkühlung erst in trikline und dann in trimetrische Krystalle übergehen. Beim Erwärmen verwandeln sich die Letzteren wieder in trikline und diese in rhombische Krystalle. Schmilzt und siedet bei 185° (kor.) (HAHN, *B.* 11, 1735). Spec. Gew. = 2,011 (SCHRÖDER) *B.* 13, 1070). Alkoholisches Kali erzeugt, bei anhaltendem Erhitzen auf 100° im Rohr, C_2H_4, H und Oxalsäure (BERTHELOT, *J.* 1858, 396), auch mit festem Kali erhält man bei 200° Oxalsäure (GEUTHER, *J.* 1859, 277). Beim Kochen mit Natriumalkoholat, unter Druck, entstehen Chlorkohlenstoff C_2Cl_4 und die Zersetzungsprodukte desselben durch $C_2H_5O.Na$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 316). Reduktionsmittel, wie Zink und verdünnte H_2SO_4 oder alkoholisches KHS u. a., reduciren zu Perchloräthylen C_2Cl_4. Diese Reaktion tritt auch ein beim Erhitzen mit Silber auf 280°, und wenn der Dampf von C_2Cl_6 durch eine glühende Röhre geleitet wird. SO_3 wirkt bei 150° nach der Gleichung ein: $CCl_3.CCl_3 + 2SO_3 = CCl_3.COCl + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *A.* 156, 342). Daneben entstehen $COCl_2$ und SO_2 (ARMSTRONG, *J.* 1870, 397).

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner $C_3H_5Cl_3$ (siedet bei 150—160°), $C_3H_4Cl_4$ (schmilzt bei

177—178°, siedet bei 200—205°) und als Endprodukt $C_3H_2Cl_6$ (siedet bei 250°) (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209; 152, 159).

Chlorpropan C_3H_7Cl. 1. Normales Propylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2Cl$. Beim Chloriren von Propan (s. o.). Aus Normalpropyljodid und ClJ oder $HgCl_2$ (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Aus Normalpropylalkohol und HCl oder PCl_5 (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 266).

Siedep.: 44° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179); 46,4° (LINNEMANN; PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = 0,9156 bei 0°; = 0,8918 bei 19,8°; = 0,8671 bei 39° (P., P.); = 0,8959 bei 19° (L.). Siedep.: 46,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8915 bei 17,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214,156. Siedep.: 46° bei 753,4 mm; spec. Gew. = 0,8561 bei 46°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 98). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 4,359 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Liefert beim Erhitzen mit Chlorjod auf 200: CCl_4 und C_2Cl_6 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296).

Verbindung $C_3H_7Cl.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 34).

2. Sekundäres Propylchlorid $CH_3.CHCl.CH_3$. Entsteht aus Jodwasserstoffpropylen und Sublimat, oder aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff (LINNEMANN, *A.* 136, 41). Siedet bei 37°; spec. Gew. = 0,874 bei 10° (L.). Siedep.: 35—37° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 0,8929 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 645. Siedep.: 36,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8588 bei 20°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A*, 214, 157.

Giebt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid $(CH_3)_2.CCl_2$ neben wenig Propylenchlorid; mit Chlorjod bei 120° entsteht aber nur Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489).

Dichlorpropan $C_3H_6Cl_2$. 1. Propylenchlorid ($\alpha\beta$-Dichlorpropan $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Propylen und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283; REYNOLDS, *A.* 77, 124). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 150, 214). Aus Isopropylchlorid und ClJ bei 100°; bei der Einwirkung von freiem Chlor auf Isopropylchlorid entsteht daneben Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 16, 3). Aus Allylchlorid $C_3H_5.Cl$ und koncentrirter HCl bei 100° (REBOUL, *J.* 1873, 321).

Flüssig; Siedep.: 96,8° (kor.); spec. Gew. = 1,1656 bei 14° (LINNEMANN, 161, 62). Wird von Natriumamalgam oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit 10 Vol. koncentrirter HJ auf 150° entsteht Isopropylchlorid und beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 210—220° Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodukte des zunächst gebildeten Propylenglykols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser und PbO auf 150° (ELTEKOW, *B.* 6, 558). Alkoholisches Kali erzeugt α-C_3H_5Cl, neben weniger β-C_3H_5Cl. Mit trocknem Chlorjod erhält man zwei isomere Trichlorpropane $C_3H_5Cl_3$.

2. Normales Propylenchlorid ($\alpha\gamma$-Dichlorpropan) $CH_2Cl.CH_2.CH_2Cl$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 460). *Bildung.* Durch Erhitzen von normalem Propylenbromid mit $HgCl_2$ (R.). Durch Erhitzen von Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ mit rauchender Salzsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 638).

Siedep.: 119° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,201 bei 15° (R.); 1,1896 bei 17,6°/4° (F.). Giebt mit alkoholischem Kali Allylchlorid $C_3H_5.Cl$.

3. Propylidenchlorid (α-Dichlorpropan) $CH_3.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Propionaldehyd und PCl_5 (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 458).

Siedep.: 85—87°; spec. Gew. = 1,143 bei 10°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 33 bis 35° siedendes α-C_3H_5Cl.

4. Chloracetol (β-Dichlorpropan) $CH_3.CCl_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aceton und PCl_5 (FRIEDEL, *A.* 112, 236). Aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 489). Aus Allylen C_3H_4 und rauchender Salzsäure, in der Kälte (REBOUL, *Z.* 1871, 704 und *J.* 1873, 321). — *Darstellung.* S. FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 142, 315.

Siedep.: 69,7° (kor.); spec. Gew. = 1,827 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 67). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und β-C_3H_5Cl (Siedep.: 23°) und durch überschüssiges Kali in HCl und Allylen. Entwickelt mit Natrium bei 130—150° Propylen (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Verhält sich gegen nascirenden Wasserstoff wie Propylenchlorid. Geht beim Erhitzen mit 8 Vol. H_2O auf 160—180° oder mit HJ auf 130° in Aceton über. Wird von koncentrirter H_2SO_4 bei 130° total zerstört (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). Scheidet beim Kochen mit alkoholischem KCy Chlorkalium ab; das Produkt giebt aber mit Kali gekocht nur Allylen $CH_3.C:CH$ (CLAUS, *A.* 191, 50). Liefert beim Erhitzen mit Silberacetat (und Alkohol) Aceton und Essigsäureanhydrid (resp. Essigäther); mit einer alkoholischen Lösung von thiacetsaurem Natrium entstehen Thioaceton u. a. Produkte (SPRING, *B.* 14, 758).

Trichlorpropan $C_3H_5Cl_3$. Fünf isomere Formen möglich. 1. Chlorpropylenchlorid (α-Chlorpropylidenchlorid, $\alpha\alpha\beta$-Trichlorpropan) $CH_3.CHCl.CHCl_2$

(FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). *Bildung.* Aus Propylidenchlorid (FRIEDEL, *Bl.* 34, 129) oder Propylenchlorid und Chlor im Sonnenlichte; aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160°, neben Trichlorhydrin.

Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,402 bei 0°, = 1,372 bei 25°.

2. Gechlortes Chloracetol ($\alpha\beta\beta$-Trichlorpropan) $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 682). *Bildung.* Aus Chloracetol $(CH_3)_2.CCl_2$ und Chlor oder Chlorjod. Aus Propylen und Chlor (BIELOHOUBEK, B. 9, 924). Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor, bei 0°, im Sonnenlichte (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 535). Aus Chloraceton und PCl_5.

Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,350 bei 0°, = 1,318 bei 25°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und zwei Isomere $C_3H_4Cl_2$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper $(C_3H_4O_2)_x$ (Brenztraubensäurealdehyd?) gebildet.

3. β-Chlorpropylidenchlorid ($\alpha\alpha\gamma$-Trichlorpropan) $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn oder β-Chlorpropionaldehyd und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 29; ROMBURGH, *Bl.* 37, 103).

Siedep.: 144—148°; spec. Gew. = 1,37 bei 9,5° (G.). Siedep.: 146—148°; spec. Gew. = 1,362 bei 15° (ROMBURGH, *Bl.* 37, 100). Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl, Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ und sehr wenig β-Epidichlorhydrin $CHCl:CH.CH_2Cl$.

4. Trichlorhydrin ($\alpha\beta\gamma$-Trichlorpropan) $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und PCl_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Aus Allyljodid und Chlor (OPPENHEIM, *A.* 133, 383). Aus Isopropyljodid und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, *A.* 136, 48, vgl. BERTHELOT, *A.* 155, 108). Bein Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, *A.* 152, 159; BERTHELOT). Aus Propylenchlorid und trocknem ClJ bei 160° (FRIEDEL, SILVA, *Z.* 1871, 683). — *Darstellung.* 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig werden mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destillirt und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über $CaCl_2$ und gieſst ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 359).

Flüssig; Siedep.: 158° (CARIUS, *A.* 124, 223); spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° (LINNEMANN). Geht beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160° in Glycerin über (Unterschied von allen übrigen Isomeren). Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Natrium spaltet Diallyl $(C_3H_5)_2$ ab (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). Mit alkoholischem Kali werden Aethylchlorallyläther $C_2H_5O.C_3H_4Cl$ und dann Aethylpropargyläther $C_2H_5O.C_3H_3$ gebildet (BAEYER, *A.* 138, 196). Mit festem Kali entsteht wesentlich α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$, neben etwas β-Epidichlorhydrin. Ebenso wirkt Triäthylamin; wendet man überschüssiges Triäthylamin an, so erhält man zwei isomere Salze $N(C_3H_4Cl)(C_2H_5)_3Cl$ (REBOUL, *Bl.* 39, 522). Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Dichlordiallylamin $(C_3H_4Cl)_2NH$.

5. α-Trichlorpropan $CH_3.CH_2.CCl_3$. Unbekannt

Tetrachlorpropan $C_3H_4Cl_4$. 1. Zweifachgechlortes Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Dichloraceton und PCl_5, neben wenig $C_3H_3Cl_5$ (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 114). Aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) (Siedep.: 78°) und HClO(?) (PINNER, *A.* 179, 47).

Flüssig; Siedep.: 153°: spec. Gew. = 1,47 bei 13°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen C_3H_4.

2. Allylentetrachlorid (?). *Bildung.* Aus Aldehyd und Chlor. Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1057).

Flüssig; Siedep.: 150°.

3. Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 107). Flüssig: Siedep.: 161—166°.

4. Aus Isopropyljodid und Chlor (BERTHELOT, *A.* 155, 108). Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180—190°.

5. Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 1,548.

6. α-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und Chlor (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 360). — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,496 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und C_3H_3Cl. Natrium erzeugt Allylen, neben Propylen. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base $(C_3H_3Cl_2)_2NH$.

7. β-Tretrachlorglycid $CH_2Cl.CHCl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und Chlor (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). Aus Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ und Chlor (ROMBURGH, *Bl.* 36, 553). — Flüssig: Siedep.: 179—180° bei 756,6 mm; spec. Gew. = 1,521 bei 15° (R.); = 1,503 bei 17,5° (R.).

8. Tetrachlorpropan. *Bildung.* Beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* 152, 162). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177—178°. Verflüchtigt sich schnell an der Luft. Riecht nach Campher.

Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$. 1. Aus Aceton. *Bildung.* Aus (trichloracetonhaltigem?) Dichloraceton und PCl_5 (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 116).
Siedep.: 194°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und $C_3H_2Cl_4$ (Siedep.: 165°).
2. Durch Chloriren von zweifach-gechlortem Chloracetol $C_3H_4Cl_4$ (aus Dichloraceton und PCl_5) oder des daraus dargestellten Trichlorpropylens $C_3H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) entsteht in Prismen krystallisirendes Pentachlorpropan (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 123).
3. Aus Propylenchlorid (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 220—225°.

Hexachlorpropan $C_3H_2Cl_6$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS, *A.* 76, 283). — Siedep.: 240—245°; spec. Gew. = 1,627.
Dasselbe (?) **Hexachlorpropan** entsteht beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, *A.* 152, 162). — Flüssig. Siedet gegen 250°. Riecht nach Campher.

Heptachlorpropan C_3HCl_7. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS). Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,731.

Perchlorpropan C_3Cl_8. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und überschüssigem JCl_3 bei 200°; ebenso aus Isobutylchlorid, neben CCl_4 (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1296).
Blätterige Krystallmasse; in Weingeist, Aether, Ligroïn ungemein löslich. Schmelzp.: 160°; Siedep.: 268—269° bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf 300° in CCl_4 und C_2Cl_4($C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4$).
CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges **Perchlorpropan** dargestellt haben; Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,80.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Normalbutan giebt mit Chlor C_4H_9Cl, Siedep.: 65—70° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 524). Aus Isobutan und Chlor entsteht tertiäres Butylchlorid.

Butylchloride C_4H_9Cl. 1. Normales Butylchlorid $CH_3.CH_2.CH_2CH_2Cl$. Siedep.: 77,6° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,9074 bei 0°; = 0,8874 bei 20° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 161). Siedet bei 77,96° (kor.); spec. Gew. = 0,9074 bei 0°; = 0,8972 bei 14° (LINNEMANN, *A.* 161, 197).
2. Isobutylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$. Siedep.: 68,5°; spec. Gew. = 0,8798 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 162, 17). Spec. Gew. = 0,8953 bei 0°; = 0,8651 bei 27,8°; = 0,8281 bei 59° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 276). Giebt mit Chlor: $C_4H_4Cl_6$.
3. Tertiäres Butylchlorid (Trimethylcarbinolchlorid) $(CH_3)_3C.Cl$. Bildet sich beim Chloriren von $(CH_3)_3CH$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 497). Aus Isobutyljodid und Chlorjod: $(CH_3)_2.CH.CH_2J + ClJ = (CH_3)_2.CCl.CH_2J + HJ = (CH_3)_3.CCl + J_2$ (LINNEMANN, *A.* 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ mit Salzsäure auf 100° (ZALESSKY, *B.* 5, 480; LE BEL, *Bl.* 28, 462). Entsteht auch beim Einleiten von Isobutylen in höchst gesättigte, wässerige Salzsäure (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 549).
Siedep.: 50—51° (BUTLEROW); 54—56°; spec. Gew. = 0,8658 bei 0° (PUCHOT). Mit 5—6 Vol. Wasser auf 100° erhitzt, geht es leicht in Trimethylcarbinol über (Unterschied von $C_2H_5.Cl$, $C_5H_{11}Cl$) (BUTLEROW, *A.* 144, 33). Bei der Einwirkung von Chlor in diffusem Tageslicht, am Kühler, erhält man die Verbindungen $C_4H_8Cl_2$ (Siedep.: 105—107°), $C_4H_7Cl_3$ und $C_4H_5Cl_5$. Im Sonnenlichte entstehen: $C_4H_4Cl_6$ (flüssig, siedet im Vakuum gegen 115°), sowie α- und β-$C_4H_3Cl_7$ (d'OTTREPPE, *J.* 1882, 441). α-$C_4H_3Cl_7$ schmilzt bei 34—36° und siedet im Vakuum bei 125—135°. — β-$C_4H_3Cl_7$ schmilzt bei 40 bis 42° und siedet im Vakuum bei 135—145°.

Dichlorbutane $C_4H_8Cl_2$. 1. Methyläthyldichlormethan $CH_3.CCl_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 412). — Flüssig; Siedep.: 95—97°. Giebt mit alkoholischem Kali Chlorbutylen $CH_2:CCl.C_2H_5$ (?) und Aethylacetylen $CH:C.C_2H_5$.
2. Isobutylidenchlorid (α-Dichlorisobutan) $(CH_3)_2.CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd und PCl_5 (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 498). — Flüssig. Siedep.: 103 bis 105°; spec. Gew. = 1,0111 bei 12°. Siedet nicht ganz unzersetzt. Liefert beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 180° Chlorisobutylen C_4H_7Cl u. a. Körper.
3. Verbindung $C_4H_8Cl_2$ s. tertiäres Butylchlorid (s. o.).

Trichlorbutan $C_4H_7Cl_3$ s. tertiäres Butylchlorid (s. o.).

Tetrachlorbutan $C_4H_6Cl_4$. α-Butintetrachlorid $CH_2Cl.CHCl.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Butin C_4H_6 und Chlor; beim Behandeln von Erythrit mit PCl_5 (HENNINGER, *Bl.* 34, 195). — Prismen. Schmelzp.: 73°.

2. Trichlorbutylchlorid $CH_3.CCl_2.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl_5 (GARZAROLLI, *A.* 213, 372).
Siedep.: 85° bei 10 mm. Schwerer als Wasser. Riecht nach Terpenhydrochlorid.

Pentachlorbutan $C_4H_5Cl_5$ s. tertiäres Butylchlorid S. 177.

Hexachlorbutan $C_4H_4Cl_6$. 1. Aus Isobutyljodid. *Bildung.* Aus Isobutyljodid und Chlor (PRUNIER, *Bl.* 24, 24).
Flüssig. Siedep.: 146—148° (bei 45—50 mm); spec. Gew. = 1,67 bei 18°.
2. Aus Isobutylenchlorid. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Isobutylenchlorid, schliefslich an der Sonne (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 553). — Oel. Nicht destillirbar unter gewöhnlichem Druck.

Heptachlorbutane $C_4H_3Cl_7$ s. tertiäres Butylchlorid S. 177.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Normalpentan giebt mit Chlor: $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$ und $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). — Sekundäres Pentan giebt mit Chlor Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$.

Amylchloride $C_5H_{11}Cl$. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus normalem Amylalkohol und HCl (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 72). Durch Chloriren von normalem Pentan (SCHORLEMEER, s. o.; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 524).
Siedep.: 106,6° bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0°, = 0,8834 bei 20°, = 0,868 bei 40° (LIEBEN, ROSSI).
2. Isoamylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Isoamylalkohol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 37, 164), HCl (BALARD, *A.* 52, 312) oder SCl_2 (CARIUS, FRIES, *A.* 109, 2).
Siedep.: 100,9°; (kor.); spec. Gew. = 0,8859 bei 0°; 0,8625 bei 25,1° (KOPP, *A.* 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Wird von Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (BUTLEROW, *A.* 144, 34; NIEDERIST, *A.* 186, 392). Giebt beim Chloriren: $C_5H_{10}Cl_2$ und $C_5H_9Cl_3$.
3. Aktives Amylchlorid $C_2H_5.CH(CH_3).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus aktivem Amylalkohol und PCl_5 (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: 97—99°; spec. Gew. = 0,886 bei 15°.
4. Methylpropylcarbinolchlorid $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). Aus Normalpentan und Chlor (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268).
Siedep.: 103—105°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°; = 0,891 bei 21°.
5. Methylisopropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2CH.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und Salzsäure bei 100° (BERTHELOT, *A.* 127, 71; WÜRTZ, *A.* 129, 368).
Siedep.: 91° bei 753,1 mm (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ).
Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LE BEL (*Bl.* 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in der Kälte mit HCl verband und ein bei 85—87° siedendes Amylchlorid (Methylisopropylcarbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei 180° mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).
6. Diäthylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CHCl$. *Bildung.* Aus Diäthylcarbinol und PCl_5 (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321).
Siedep.: 103—105°. Spec. Gew. = 0,916 bei 0°; = 0,895 bei 21°.
7. Dimethyläthylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.C(C_2H_5).Cl$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, *A.* 191, 131) und PCl_5.
Siedep.: 86°; spec. Gew. = 0,889 bei 0°; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY).

Amylenchloride $C_5H_{10}Cl_2$. 1. Amylenchlorid (BAUER, *Z.* 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei —17° direkt mit Amylen (Trimethyläthylen?) zu $C_5H_{10}Cl_2$. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben noch Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich C_5H_9Cl, $C_5H_9Cl_3$ und $C_5H_8Cl_4$ gebildet (s. u.).
Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Entsteht auch aus Amylen und PCl_5. Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, *A.* 121, 115).

Nebenprodukte der Darstellung von Amylenchlorid (BAUER). Chloramylen C_5H_9Cl. Siedep.: 90—95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0°.
Trichlorpentan $C_5H_9Cl_3$. Campherähnliche Krystalle.
Tetrachlorpentan $C_5H_8Cl_4$. Flüssig; Siedep.: 230—240°; spec. Gew. = 1,4292 bei 0°.

2. Isoamylidenchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_5 (EBERSBACH, *A.* 106, 265). Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Giebt mit Aetzkali Chloramylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHCl$ (Siedep.: 85—87°) und dann Isopropylacetylen C_5H_8 (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

3. β-Dichlorpentan $CH_3.CH_2.CH_2.CCl_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_5 (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl, Chloramylen $CH_2:CCl.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 95—97°) und Propylacetylen C_5H_8 (Siedep.: 48—49°).

4. Gechlortes Isoamylchlorid. *Bildung.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid (BUFF, *A.* 148, 350). — Siedep.: 155—160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit Natrium Amylen (Siedep.: 28—30°).

5. Valerylendihydrochlorid s. Valerylen C_5H_8 S. 160.

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexylchloride $C_6H_{13}Cl$. 1. Normalhexylchlorid (α-Chlorhexan) $CH_3(CH_2)_4.CH_2Cl$. Entsteht, neben wenig sekundärem Hexylchlorid, beim Chloriren von Petroleumhexan (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (C.). Siedep.: 133° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). Durch Chloriren geht es über in $C_6H_{12}Cl_2$, $C_6H_{11}Cl_3$ (Siedep.: 215—218°; spec. Gew. = 1,193 bei 21°) und $C_6H_8Cl_6$ (Siedep.: 285—290°; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

2. Methylbutylcarbinolchlorid (β-Chlorhexan) $CH_3.(CH_2)_3.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Durch Chloriren von Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272). Durch Sättigen von sekundärem Hexylalkohol (aus Mannit) mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Siedep.: 125—126° (SCH.).

$C_6H_{13}Cl$ aus Normalhexan giebt Hexylene, von denen sich eines, schon in der Kälte, mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 116—118°). Das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet $CH_3.CHCl.(CH_2)_3.CH_3$ (Siedep.: 122—124°) (MORGAN, *A.* 177, 305).

Durch Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN entstehen zwei Hexylene, von denen das eine sich in der Kälte mit HCl verbindet zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 115—117°); das andere verbindet sich damit in der Wärme zu $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122—124°) (LE BEL, *B.* 5, 216).

β-Hexylen $CH_3(CH_2)_2.CH:CH.CH_3$ verbindet sich mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure, in der Kälte, zu Hexylchlorid $C_6H_{13}Cl$, das bei 123,5° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 24° (DOMAC, *M.* 2, 313; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 199, 141).

3. Pinakolinalkoholchlorid $(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Pinakolinalkohol $C_6H_{14}O$ und HCl (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340).

Siedep.: 112,5—114,5°; spec. Gew. = 0,8991 bei 0°; = 0,8749 bei 25°.

4. Methyldiäthylcarbinolchlorid $CH_3.C(C_2H_5)_2Cl$. *Bildung.* Aus Methyldiäthylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet nicht unzersetzt bei 110°.

5. Dimethylpropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.CCl.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Dimethylpropylcarbinol und PCl_5 (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 100°.

6. Dimethylisopropylcarbinolchlorid $(CH_3)_2CHCl.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Tetramethyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ und Salzsäure (PAWLOW, *A.* 196, 124).

Siedep.: 112° bei 749 mm. Spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8781 bei 19°. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Diisopropyl C_6H_{14} giebt mit Chlor $C_6H_{13}Cl$ (Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°); bei Gegenwart von Jod entsteht $C_6H_{12}Cl_2$ (bei 160° schmelzende Krystalle) (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Nach SILVA (*Bl.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von Jod, zwei Chloride $C_6H_{13}Cl$: primäres $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2Cl$ (Siedep.: 124°) und tertiäres $(CH_3)_2.CH.CCl(CH_3)_2$ (Siedep.: 118°), und dann $C_6H_{12}Cl_2$ (siedet bei 160°).

Dichlorhexane $C_6H_{12}Cl_2$. 1. Zweifach-gechlortes (Petroleum-)Hexan. Siedep.: 180—184°. Spec. Gew. = 1,087 bei 20° (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

2. Zweifach-gechlortes Diisopropyl. α. Durch Chloriren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, *A.* 144, 187). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

β. Durch Chloriren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, *B.* 6, 36; 7, 953). — Siedep.: 160°.

3. Tetramethyläthylenchlorid $(CH_3)_2.CCl.CCl(CH_3)_2$. Aus Pinakon und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). — Krystalle. Schmelzp.: 160°.

4. Diallyldihydrochlorid $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. Entsteht, neben Diallylmonohydrochlorid $C_6H_{10}.HCl$, aus Diallyl und koncentrirter HCl (WURTZ, *A. ch.* [4] 3, 161). — Siedep.: 170—180°.

5. s-Methylpropyläthylenchlord $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Chloräthylpropylcarbinol $CH_3.CHCl.CH(OH).C_3H_7$ und PCl_5 (HENRY, *Bl.* 41, 363).
Flüssig. Siedep.: 162—165°. Spec. Gew. = 1,0527 bei 11°. Wird von festem Kali nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali entsteht ein Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$ (Siedep.: 122°).

Trichlorhexan $C_6H_9Cl_3$ s. Normalhexylchlorid S. 179.

Hexachlorhexan $C_6H_8Cl_6$ s. Normalhexylchlorid S. 179.

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptylchloride $C_7H_{15}Cl$. 1. Normalheptylchlorid (α-Chlorheptan) $CH_3(CH_2)_5.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Oenanthylalkohol und HCl (CROSS, *A.* 189, 3).
Siedep.: 159,2° bei 750 mm. Spec. Gew. = 0,881 bei 16°.

2. Sekundäres Heptylchlorid (β-Chlorheptan) $CH_3.(CH_2)_4.CHCl.CH_3$ und normales Heptylchlorid entstehen beim Chloriren von Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Das Gemenge der Chloride hat ein spec. Gew. = 0,890 bei 0° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und siedet bei 144—156°. Dasselbe über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.: 96—99°), von denen sich eines mit HCl, in der Kälte, verbindet. Es resultirt ein bei 138—142° siedendes, sekundäres Chlorid $C_7H_{15}Cl$ (MORGAN, *A*, 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 136, 266).
3. Petroleumheptan (Siedep.: 90°) giebt beim Chloriren $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 144 bis 158° (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).
4. Das Chlorid $C_7H_{15}Cl$ des Heptylalkohols aus Ricinusöl siedet bei 168—170° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).
5. Pentamethylätholchlorid $(CH_3)_3.CC(CH_3)_2.Cl$. *Bildung.* Aus Pentamethyläthol $C_7H_{16}O$ und PCl_5 (BUTLEROW, *A.* 177, 183).
Kleine, campherartig riechende Krystalle, die bei 136° schmelzen. Schmelzp.: 123°; Siedep.: 130° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 384). Liefert mit alkoholischem Kali Methylpseudobutyläthylen C_7H_{14}. Giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.
6. Methylisoamylcarbinolchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylisoamylcarbinol und HCl (ROHN, *A.* 190, 312). — Siedep.: 135—137°.
7. Methyläthylisopropylcarbinolchlorid $(CH_3).(C_2H_5).(C_3H_7).CCl$. *Bildung.* Aus Methyläthylisopropylcarbinol und HCl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). — Siedep.: 135—138° bei 757 mm. Spec. Gew. = 0,899 bei 0°; = 0,884 bei 22°. Bleibt bei — 15° flüssig.

8. Aethylamyl giebt beim Chloriren $C_7H_{15}Cl$ (Siedep.: 140—150°) (GRIMSHAW, *A.* 166, 166) und $C_7H_{14}Cl_2$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 244).

Heptylenchloride $C_7H_{14}Cl_2$. 1. Dipropyldichlormethan $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CCl_2$. Aus Butyron $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CO$ und PCl_5 TAWILDAROW, *B.* 9, 1442).
Siedep.: 181°.

2. Diisopropyldichlormethan $[(CH_3)_2CH]_2.CCl_2$. Aus Isobutyron und PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und $C_7H_{13}Cl$. Giebt mit alkoholischem Kali C_7H_{12} (Siedep.: 78°).

3. Oenanthylidenchlorid $CH_3(CH_2)_5.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und PCl_5 (LIMPRICHT, *A.* 103, 81). — Siedep.: 191° (kor.). Natrium wirkt heftig ein unter Bildung von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$ und bei anhaltendem Kochen C_7H_{12} (Siedep.: 100°).

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Diisobutyl C_8H_{18} und Chlor s. S. 134.

Oktylchloride $C_8H_{17}Cl$. 1. Normales Oktylchlorid $CH_3(CH_2)_6.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Normal-Hexylalkohol undHCl (ZINCKE, *A.* 152, 4). — Siedep.: 179,5—180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16°.
2. Sekundäres Oktylchlorid $C_6H_{13}.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und HCl oder PCl_5 (BOUIS, *A.* 92, 398). — Siedep.: 175°.
Hiermit ist identisch (?) das Chlorid aus Petroleumoktan. Siedep.: 168—172°; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; SCHORLEMMER, *A.* 125, 112).
3. Das Chlorid aus Fuselöloktan siedet bei 162—167° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 312).
4. Diäthylpropylcarbinolchlorid $(C_2H_5)_2.CHCl.C_3H_7$. Siedep.: 155° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24).
5. Isodibutolchlorid $(CH_3)_3.C.CH_2.CCl(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Diisobutylen und rauchender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt bei 145—150°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

6. Diisobutyl giebt mit Chlor $C_8H_{17}Cl$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8834 bei 10,5°. Bei Gegenwart von Jod entsteht $C_8H_{17}Cl$ vom Siedep.: 170—180° (SCHORLEMMER, *A.* 144, 190).

Oktylenchloride $C_8H_{16}Cl_2$. 1. Aus Caprylen (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 197—200°.

2. $C_6H_{13}.CCl_2.CH_3$. Aus Methylhexylketon und PCl_5 (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 190—200°.

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Oktylen und Oktan (aus Paraffin) wurde ein Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ erhalten, das bei 230—240° siedete (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 16).

9. Derivate der Nonane C_9H_{20}.

Nonylchloride $C_9H_{19}Cl$. 1. Aus Petroleum. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 180—184°; spec. Gew. = 0,911 bei 23,3°; = 0,908 bei 25,8° (LEMOINE, *Bl.* 41, 164).

2. Das Chlorid des Nonylalkohols (aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium) siedet bei 150—160° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$.

Dekylchloride $C_{10}H_{21}Cl$. 1. Durch Chloriren von Petroleumdekan. Siedep.: 200—201° (PELOUZE, CAHOURS). — Spec. Gew. = 0,908 bei 19° (LEMOINE, *Bl.* 41, 165).

2. Aus Fuselöldekan. Siedet bei 190—200° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 315).

3. Diisoamyl giebt ein bei 200° siedendes $C_{10}H_{21}Cl$ (SCHORLEMMER, *A.* 129, 246). Diisoamyl und PCl_5 geben $C_{10}H_{20}Cl_2$, Siedep.: 215—220°, und $C_{10}H_{18}Cl_4$, Siedep.: über 270° (WÜRTZ, *A.* 96, 368).

4. Das Chlorid des Isocaprinalkohols $C_{10}H_{21}Cl$ siedet bei 175—185° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Chlordiamylenchlorid $C_{10}H_{19}Cl_3$. *Bildung.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, *Z.* 1867, 393). — Siedep.: 240—250°; spec. Gew. = 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in $C_{10}H_{17}Cl$ über.

11. Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$.

Chlorundekan $C_{11}H_{23}Cl$. *Bildung.* Aus Petroleum-Undekan. — Siedep.: 220 bis 224° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

Undekylenchlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. Rautenöl $CH_3.CO.C_9H_{19}$ liefert, beim Behandeln mit PCl_5, das gegen 270° siedende Chlorid $CH_3.CCl_2.C_9H_{19}$. Es zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorhendekatylen $C_{11}H_{21}Cl$ (Siedep.: 221—223°). Mit alkoholischem Kali auf 130° erhitzt, liefert es $C_{11}H_{20}$ (Siedep.: 198—220°) (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

12. Derivate der (Petroleum-)**Kohlenwasserstoffe** $C_{12}H_{26}$, $C_{13}H_{28}$, $C_{14}H_{30}$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

$C_{12}H_{25}Cl$. Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°.
$C_{13}H_{27}Cl$. Siedep.: 258—260°.
$C_{14}H_{29}Cl$. Siedep.: 280°.

13. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol und PCl_5 (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12°.

14. Derivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{42}$.

Chlorid $C_{20}H_{40}Cl_2$ aus Paraffin und PCl_5 s. Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 165.

15. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$. *Bildung.* Aus Myricylalkohol und PCl_5 (PIEVERLING, *A.* 183, 348). — Scheidet sich aus Ligroïn in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5°.

2. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen durch Behandeln der Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit (1 Mol.) alkoholischem Kali.

$$C_3H_6Cl_2 + KOH = C_3H_5Cl + KCl + H_2O$$
$$C_2HCl_5 + KOH = C_2Cl_4 + KCl + H_2O.$$

Die Chlorderivate $C_nH_{2n-1}Cl$ entstehen auch, zum Theil, durch direkte Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (vrgl. Chlorderivate $C_nH_{2n}Cl_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} S. 169). (Eine analoge Bildungsweise der entsprechenden Bromderivate $C_nH_{2n-1}Br$ findet nicht statt. Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} verbinden sich mit Brom direkt zu $C_nH_{2n}Br_2$). Befinden sich die Chloratome in der Verbindung $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$ an verschiedenen Kohlenstoffatomen, so können isomere Derivate resultiren, je nachdem welches Chloratom austritt (vgl. S. 170).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} entstehen ferner: durch Anlagern von zwei Atomen Chlor oder von 1 Mol. HCl an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} oder deren Chlorderivate. $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$. — $C_5H_{10} + HCl = C_5H_{11}Cl$. Gleichwie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} nehmen auch deren Chlorderivate leicht Chlor und Brom auf. Sie verbinden sich ebenfalls mit HCl, HBr, HJ und ClOH. Bemerkenswerth ist, dass das Dichlorpropylen $CH_2:CCl.CH_2Cl$ sich mit HCl bei 100° zu dem Chlorid $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ verbindet, während das isomere Dichlorpropylen $CHCl:CH.CH_2Cl$ sich mit HCl bei 100° nicht verbindet.

Anlagerungen von Wasser an die Chlorderivate $C_nH_{2n-m}Cl_m$ gelingen zuweilen unter Beihülfe der Schwefelsäure. Aus Allylchlorid $CH_2:CH.CH_2.Cl$ entsteht auf diese Weise das Chlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. Auch die Verbindungen $CH_3.CCl:CH_2$ und $CH_2:CCl.CH_2Cl$ reagiren mit Schwefelsäure in gleicher Weise, und wenn auch kein Hydrat jener Körper erhalten wird, so rührt das nur davon her, dass Hydroxyl und Chlor nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein können.

$$CH_3.CCl:CH_2 + H_2O = CH_3.CCl(OH).CH_3 = CH_3.CO.CH_3 + HCl$$
$$CH_2:CCl.CH_2Cl + H_2O = CH_3.CCl(OH).CH_2Cl = CH_3.CO.CH_2Cl + HCl.$$

Diejenigen Aethylenderivate, in welchen die Chloratome (und in den analogen Bromverbindungen die Bromatome) nicht symmetrisch gelagert sind wie in $CH_2:CHCl$, $CH_2:CCl_2$, $CH_2:CHBr$, $CH_2:CBr_2$, $CH_2:CClBr$, wandeln sich sehr leicht in polymere, amorphe, unlösliche Modifikationen um. Sie unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den isomeren Verbindungen mit symmetrischer Lagerung der Haloïde, wie in CHCl:CHCl u. s. w.

1. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Chloräthylen (Vinylchlorid) $C_2H_3Cl = CH_2:CHCl$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (REGNAULT, *A.* 14, 28) oder Aethylidenchlorid (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 224) und alkoholischem Kali. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von Aethylenchlorid und alkoholischem Kali vier Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann.

Gas; verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei —18 bis —15°. Verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_2H_3Cl_3$. Geht an der Sonne in eine polymere Verbindung über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse, die über 130° unter Zersetzung schmilzt; spec. Gew. = 1,406 (BAUMANN, *A.* 163, 317).

Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$. 1. Unsymmetrisches a-Dichloräthylen $CH_2:CCl_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Aethylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ und alkoholischem Kali (REGNAULT, *J. pr.* 18, 80).

Siedep.: 37° (KRÄMER, *B.* 3, 261); spec. Gew. = 1,250 bei 15°. Verbindet sich direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

2. Symmetrisches Dichloräthylen (Acetylendichlorid) s-CHCl:CHCl. *Bildung.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit $SbCl_5$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 253). $C_2H_2.SbCl_5 = C_2H_2Cl_2 + SbCl_3$.

Siedep.: 55°. Verbindet sich direkt mit Chlor.

SABANEJEW (*A.* 216, 262) erhielt bei der Einwirkung von Acetylen auf $SbCl_5$ nur Acetylentetrachlorid. Acetylendichlorid entsteht beim Behandeln des Chlorobromids CHClBr.CHClBr, in alkoholischer Lösung, mit Zink oder, neben anderen Produkten, beim Einleiten von Acetylen in eine wässerige Chlorjodlösung (SABANEJEW).

Trichloräthylen $C_2HCl_3 = CHCl:CCl_2$. *Bildung.* Aus C_2Cl_6 mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (FISCHER, *J.* 1864, 481). Aus den beiden isomeren Verbindungen $C_2H_2Cl_4$ und alkoholischem Kali (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 255). Aus wasserfreiem Chloral und P_2S_5 bei 160—170° (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81).

Siedep.: 88°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali: $C_2HCl_2.OC_2H_5$. Verbindet sich mit Chlor zu C_2HCl_5.

Perchloräthylen $C_2Cl_4 = CCl_2:CCl_2$. *Bildung.* Aus festem Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 durch Einwirkung starker Hitze (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 48) oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. mit alkoholischem KSH (REGNAULT, *A.* 33, 324). Beim

Durchleiten von Perchlormethan CCl_4 durch ein rothglühendes Rohr (REGNAULT, *A.* 33, 333). — *Darstellung.* 1 Thl. C_2Cl_6 und 2 Thle. Anilin werden auf 170° erhitzt und das Destillat mit dem gleichen Gewicht Anilin bei 130—145° destillirt (BOURGOIN, *Bl.* 23, 344). Aus C_2Cl_6 mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (GEUTHER, *A.* 107, 212) oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von C_2Cl_6 mit Zinkfeile.

Flüssig; Siedep.: 121°; spec. Gew. = 1,6595 bei 0°, = 1,619 bei 20°. Siedep.: 120 bis 121° bei 743,7 mm; spec. Gew. = 1,6312 bei 9,4°/4°; = 1,44865 bei 120°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 97). Bildungswärme = — 1,150 Cal. (dampfförmig), = + 6,000 Cal. (flüssig) (THOMSEN, *B.* 15, 3002). Verbindet sich mit trocknem Chlor, an der Sonne, zu C_2Cl_6; aber unter einer Schicht Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure. Wird von molekularem Silber bei 300° nicht angegriffen (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 929). Schwefelsäureanhydrid bildet bei 150° Trichloracetylchlorid. $CCl_2:CCl_2 + SO_3 = CCl_3.COCl + SO_2$. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 100—120° werden wesentlich Dichloressigester und glyoxyldiäthyläthersaures Natrium und daneben wenig Trichloräthoxyläthylen $C_4H_5Cl_3O$ und dreibasischer Dichloressigäther $C_8H_{16}Cl_2O_3$ gebildet (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst — und zwar um so mehr, je kürzer die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht. $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5O.Na = CCl_2:CCl.OC_2H_5 + NaCl$. Dieser Aether setzt sich gröfstentheils weiter um. $CCl_2:CCl.OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CCl_2:C(OC_2H_5)_2 + NaCl$ und $CCl_2:C(OC_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$ (dreibasischer Dichloressigäther). Der dreibasische Aether geht dann weiter in den Dichloressigester über. $CHCl_2.C(OC_2H_5)_3 + H_2O = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5.OH$. Ferner entsteht das glyoxyldiäthyläthersaure Salz nach den Gleichungen: $CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2NaCl$ und $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + NaHO = CH(OC_2H_5)_2.CO_2Na + C_2H_6O$ (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 314).

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Monochlorpropylen C_3H_5Cl. 1. α-Chlorpropylen $CH_3.CH:CHCl$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas β-Chlorpropylen (REBOUL), beim Behandeln von Propylenchlorid mit alkoholischem Kali (CAHOURS, *J.* 1850, 496). Rein erhält man es aus Propylidenchlorid $CH_3.CH_2.CHCl_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 462).

Siedep.: 35—36°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 177°) und mit HBr zu $CH_3.CH_2.CHClBr$ (Siedep.: 110°). Alkoholisches Kali erzeugt bei 150° Allylen C_3H_4.

2. β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben α-C_3H_5Cl (REBOUL). Wird rein erhalten aus Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aceton (FRIEDEL, *A.* 134, 263).

Siedep.: 23°; spec. Gew. = 0,931 bei 0° (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 357), = 0,918 bei 9° (LINNEMANN, *A.* 138, 125). Giebt beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium oder mit Kali Allylen $CH_3.C:CH$ (CLAUS, *A.* 191, 53). Giefst man (4 Mol.) koncentrirte Schwefelsäure auf β-C_3H_5Cl und destillirt, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). Beim Erhitzen von β-C_3H_5Cl mit 10 Vol. Wasser auf 140—180° entsteht ebenfalls Aceton. Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, *A.* 161, 66). Ein Gemenge von HgO und HClO erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, *A.* 138, 125). Auch beim Erhitzen mit essigsaurem Quecksilberoxyd auf 100° wird Aceton gebildet (LINNEMANN). Mit Brom entsteht $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 170°) und mit HJ — $CH_3.CClJ.CH_3$. Verbindet sich mit koncentrirter HBr, schon in der Kälte, zu $CH_3.CClBr.CH_3$ (Unterschied und Trennung von α-Chlorpropylen). Chlor erzeugt, im Dunkeln, α-Chlorallylchlorid $C_3H_4Cl_2$ und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt $C_3H_5Cl_3$.

3. Allylchlorid $CH_2:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Allyljodid und $HgCl_2$ oder aus Allyloxalat, $CaCl_2$ und Alkohol bei 100° (OPPENHEIM, *A.* 140, 205). Aus Allylalkohol und PCl_3 (TOLLENS, *A.* 156, 154). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang Allylalkohol mit koncentrirtem HCl auf 100° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 394).

Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9547 bei 0° (T.). Siedep.: 44,5—44,7° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). Siedep.: 45—46° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9645 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 659. Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,9371 bei 19,3°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 142. Siedep.: 44,8—45° bei 756,2 mm; spec. Gew. = 0,9056 bei 44,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 98). Verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Propylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$, neben wenig der isomeren Verbindung $CH_2Cl.CHBr.CH_3$. Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodid. Mit HClO entsteht Allylalkoholchlorid $C_3H_6Cl_2O$. Erwärmt man Allylchlorid mit koncentrirter Schwefelsäure, so entsteht etwas Propylenchlorid. Giebt man hierauf 8—10 Vol. H_2O hinzu und destillirt, so geht Propylenchlor-

hydrin $C_3H_6Cl(OH)$ über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367). Allylchlorid verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5ClBr_2$ (Siedep.: 195°). Liefert mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$. Fünf isomere Formen möglich. 1. α-Epidichlorhydrin (α-Chlorallylchlorid) $CH_2:CCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig β-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323), aus Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 229). Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404). Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *Darstellung.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359).

Flüssig; Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,236 bei 0°, = 1,204 bei 25°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ und mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 205°). Mit ClOH entstehen s-Dichloraceton $CO(CH_2Cl)_2$ und Allylentetrachlorid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (HENRY, *J.* 1882, 439). Alkoholisches Kali bildet den Aether $C_3H_4Cl.OC_2H_5$. Schüttelt man α-Epidichlorhydrin mit 6—7 Thln. H_2SO_4 und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloraceton über. Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Ester des α-Chlorallylalkohols. Mit Triäthylamin entsteht das Salz $(CH_2:CCl.CH_2)N(C_2H_5)_3Cl$. Liefert mit Natrium Allylen und Propylen. Kocht man α-Epidichlorhydrin mit KCy und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure $C_3H_5(CO_2H)_3$ und wenig Oxycrotonsäure $C_4H_6O_3$ (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H_7KO_6 + 3NH_3 + 2KCl$ und $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_4H_5KO_3 + NH_3 + 2KCl$.

2. β-Epidichlorhydrin (β-Chlorallylchlorid) $CHCl:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in gröfserer Menge aus s-Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und $POCl_3$ (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und P_2O_5 (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, *Z.* 1865, 25; ROMBURGH, *Bl.* 36, 550). Beim Erhitzen von Allylidenchlorid mit koncentrirter Salzsäure auf 100° (ROMBURGH).

Flüssig; Siedep.: 106° (FR., S.), 109° (H.); spec. Gew. = 1,250 bei 0°, = 1,218 bei 25° (FR., S.), = 1,233 bei 17,5° (H.). Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°. Alkoholisches Kali erzeugt bei 100° den Aethyläther des β-Chlorallylalkohols $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester $C_2H_3O_2.C_3H_4Cl$. Mit Kalilauge entsteht β-Chlorallylalkohol. Natrium scheidet symmetrisches Allylen $CH_2:C:CH_2$ ab.

3. Allylendichlorid $CH_3.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel α-Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322).

Siedep.: 75°. Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als α-Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt $C_3H_4Cl_2Br_2$ siedet gegen 190°.

Beim Kochen von Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Kalilauge oder von trichlorbuttersaurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.: 78° (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 47; PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4Cl_2Br_2$ (Siedep.: 188°). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 180° zerfällt es in HCl und Propionsäure (?). Natrium entwickelt beim Kochen Allylen. Trägt man in ein Gemisch gleicher Theile Allylenchlorid und Benzol Natrium ein, so scheidet sich die Verbindung $C_3H_4Cl_2.Na_2$ ab, welche von Wasser, Alkohol und Aether heftig zerlegt wird, unter Entwickelung von Allylen (PINNER, *B.* 8, 898; 14, 1081). Die Natriumverbindung absorbirt CO_2, unter Bildung von Tetrolsäure $C_4H_4O_2$. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Allylendichlorid ein unter Bildung von $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). Bei der Einwirkung von HClO auf Allylendichlorid entsteht $C_3H_4Cl_4$ (Siedep.: 150—160° = zweifachgechlortes Chloracetol? S. 176). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 536).

4. Allylidenchlorid (Akroleïnchlorid) $CH_2:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn und PCl_5 (GEUTHER, HÜBNER, *A.* 114, 36); daneben entstehen β-Epidichlorhydrin und β-Chlorpropylidenchlorid (GEUTHER, *Z.* 1865, 25).

Siedep.: 84,4° (kor.); spec. Gew. = 1,170 bei 24,5°. Mit Ammoniak bei 100° bildet es Akroleïnammoniak. Alkoholisches Kali erzeugt Akroleïnchloräthyl $C_3H_4Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: 115—120°), neben sehr wenig C_3H_3Cl (Siedep.: 50—60°). Mit Natriumalkoholat wird das Acetal $C_3H_4(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) gebildet (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181). Wandelt sich beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100° in das isomere β-Epidichlorhydrin um. Liefert beim Erhitzen mit CaJ_2 β-Chlorallyljodid C_3H_4ClJ.

5. $CH_3.CH:CCl_2$. Unbekannt.

Trichlorpropylen $C_3H_3Cl_3$. Fünf Formen möglich. 1. α-Trichlorpropylen $CH_3.CCl:CCl_2$ (?). *Bildung.* Aus zweifach-gechlortem Chloracetol $CH_3.CCl_2.CHCl_2$ (S. 176) und alkoholischem Ammoniak oder Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 117).

Flüssig; Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,387 bei 14°. Verbindet sich mit Chlor zu krystallisirtem $C_3H_3Cl_5$.

2. β-(oder αβγ-)Trichlorpropylen $CH_2Cl.CCl:CHCl$. *Bildung.* Aus α-Tetrachlorglycid $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$ (S. 176) und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 361).

Flüssig. Siedep.: 142°; spec. Gew. = 1,414 bei 20°.

3. Aus rohem Butyrchloral und Natronlauge (PINNER, *B.* 5, 207). — Siedep.: 138—140°. Giebt mit alkoholischem Kali $C_3H_2Cl_2$ (?).

Tetrachlorpropylen $C_3H_2Cl_4$. *Bildung.* Aus Pentachlorpropan $C_3H_3Cl_5$ (aus Aceton erhalten, S. 177) und alkoholischem Kali (BORSCHE, FITTIG, *A.* 133, 118).

Flüssig. Siedep.: 165°.

3. Derivate der Butylene C_4H_8.

Chlorbutylene C_4H_7Cl. 1. Isocrotylchlorid $(CH_3)_2.C:CHCl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 oder alkoholischem Kali auf Isobutylidenchlorid; entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isobutyraldehyd (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 498). Entsteht, neben Isobutenylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen, besonders wenn die Einwirkung unterhalb 0° erfolgt (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 493).

Flüssig. Siedep.: 62—65° (SCH.); 65—68° (OE.). Spec. Gew. = 0,9785 bei 12° (OE.). Wandelt sich beim Erhitzen mit viel Wasser, im Rohr, auf 80—90° glatt in Isobutyraldehyd C_4H_8O um. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Aethylisocrotyläther $C_2H_5O.C_4H_7$.

2. Isobutenylchlorid $CH_3.C(CH_2Cl):CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Isocrotylchlorid, beim Zusammenbringen von Isobutylen mit Chlor, namentlich bei 0° oder darüber (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 495).

Flüssig. Siedep.: 72—75°. Spec. Gew. = 0,955 bei 0°; = 0,933 bei 20°. Wird bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 90° fast gar nicht verändert. Liefert mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischem Kali Aethylisobutenyläther $C_2H_5O.C_4H_7$. Geht beim Erwärmen mit Potaschelösung in Isopropylcarbinol $C_4H_7.OH$ über. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, bei 100°, zu Isobutylenchlorid $(CH_3)_2.CHCl.CH_2Cl$.

Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2 = CH_3.CH:CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und PCl_5 (KEKULÉ, *A.* 162, 98). — Siedep.: 125—127°; spec. Gew. = 1,131 bei 20°. Giebt mit alkoholischem Kali: C_4H_5Cl (Siedep.: 64—65°) und $C_4H_6Cl.OC_2H_5$ (Siedep.: 133—135°). Liefert mit Brom ein Bromid $C_4H_6Cl_2Br_2$, das sich oberhalb 100° zersetzt und bei längerem Kochen mit verdünnter Potaschelösung in die Verbindung C_4H_6ClBrO (Siedep.: 115—120°) übergeht (NEWBURY, *Am.* 5, 113).

Tetrachlorbutylen $C_4H_4Cl_4$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und PCl_5 (JUDSON, *B.* 3, 790). — Siedep.: 200°.

Pentachlorbutylen $C_4H_3Cl_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol (LIEBEN, *B.* 8, 1017). — Oel; Siedep.: 185—188° bei 460 mm.

4. Derivate der Amylene C_5H_{10}.

Chloramylen C_5H_9Cl. 1. Chlorpropyläthylen $CH_3.CH_2.CH_2.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus dem Amylenchlorid $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (S. 179) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Siedep.: 95—97°. Spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

2. Chlorisopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ (S. 179) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Flüssig. Siedep.: 85—87°.

3. Isoprenhydrochlorid. Siedep.: 85—91° s. S. 160.

4. Valerylenhydrochlorid. Siedep.: 100° s. S. 160).

Dichloramylen $C_5H_8Cl_2$. 1. Aus Hexylchloral. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Behandeln von Hexylchloral mit koncentrirter Kalilauge (PINNER, *A.* 179, 35; *B.* 10, 1052). $C_6H_9Cl_3O + 2KOH = C_5H_8Cl_2 + CHO_2.K + KCl + H_2O$.

Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_8Cl_2Br_2$ (Siedep.: 230—240°).

2. Methylchlorallylcarbinolchlorid $CH_3.CH:CCl.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylchlorallylcarbinol $C_3H_4Cl.CH(OH).CH_3$ mit PCl_5 (GARZAROLLI, *A.* 223, 160). — Flüssig. Siedep.: 142—144° bei 736 mm. Schwerer als Wasser. Riecht durchdringend. Nimmt direkt Brom auf. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser theilweise in Methylchlorallylcarbinol um.

Trichloramylen $C_5H_7Cl_3$. *Bildung.* Aus Tetrachlorpentan (Siedep.: 240°) und alkoholischem Kali (BAUER, *J.* 1860, 405). — Siedep.: 200°.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Chlorhexylen $C_6H_{11}Cl$. 1. Chlorid des Dimethylallylcarbinols $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Dimethylallylcarbinol und PCl_5 (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 156). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 109—114°. Liefert mit alkoholischem Kali Hexin C_6H_{10}.

2. Diallylhydrochlorid $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diallyldihydrochlorid, beim Erhitzen von Diallyl mit sehr koncentrirter Salzsäure (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Siedep.: 130—140°.

3. Chlorhexylen. *Bildung.* Aus s-Methylpropyläthylenchlorid $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 41, 363).

Flüssig. Siedep.: 122°. Spec. Gew. = 0,9036. Liefert mit Vitriolöl ein Keton $C_6H_{12}O$.

4. Hexenylchlorid s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

Dichlorhexylen $C_6H_{10}Cl_2$. 1. $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Aus Allylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$ und PCl_5 (HENRY, *J.* 1878, 379). — Siedet bei 150° unter theilweiser Zersetzung. Zerfällt durch heifses Wasser in HCl und Allylaceton; giebt mit alkoholischem Kali: Chlorhexin C_6H_9Cl (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878).

2. Chlorid aus Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und PCl_5 (s. Mesityloxyd).

Pentachlorhexylen $C_6H_7Cl_5$ s. Quercit $C_6H_{12}O_5$.

6. Derivate der Heptylene C_7H_{14}.

Chlorheptylen $C_7H_{13}Cl$. 1. Aus Butyron und PCl_5, neben $C_7H_{14}Cl_2$ (TAWILDAROW, *B.* 9, 1442). — Siedep.: 141°.

2. Durch Destillation von Isobutyron mit PCl_5 (HENRY, *B.* 8, 400).

Siedep.: 118—120°; spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylallylen C_7H_{12} über (Siedep.: 70°).

3. Aus Oenanthylidenchlorid und alkoholischem Kali (LIMPRICHT, *A.* 102, 82). Siedep.: 155° (kor.). Geht durch Natriumalkoholat, bei höherer Temperatur, in C_7H_{12} über.

7. Derivat der Nonylene C_9H_{18}.

Chlornonylen $C_9H_{17}Cl$ s. Nonenylalkohol $C_9H_{18}O$.

8. Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$.

Chlordekylen $C_{10}H_{19}Cl$. 1. Chlordekanaphten. *Darstellung.* Man leitet, an der Sonne, Chlor in kochendes Dekanaphten (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 333). Das Produkt siedet zwar konstant bei 205—206° (kor.), scheint aber ein Gemenge zu sein. Beim Behandeln desselben mit Silberacetat und Eisessig entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, daneben aber auch ein bei 220—227° siedender Ester. Beim Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Kali erhält man Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{18}$, die bei 155—160° und bei 160—165° sieden. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen begierig Brom auf, erhitzen sich beim Vermischen mit Vitriolöl, werden aber von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt.

2. Menthenhydrochlorid s. S. 164.

3. Menthylchlorid s. Menthol $C_{10}H_{19}.OH$.

Dichlordekylen $C_{10}H_{18}Cl_2$ s. Cyneol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$).

9. Derivate der Undekylene $C_{11}H_{22}$.

Chlorhendekatylen $C_{11}H_{21}Cl$. 1. Chlorhendekanaphten. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in erhitztes Hendekanaphten entstehen isomere Chloride $C_{11}H_{21}Cl$, die bei 210—225° sieden (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 337). Durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, oder beim Behandeln mit Kaliumacetat liefern dieselben hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Mit Silberacetat gelingt aber die Darstellung eines Essigesters. Erhitzt man die Chloride mit alkoholischem Kali, so entstehen Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{20}$, die bei 166—180° sieden, sich direkt mit Brom und Schwefelsäure verbinden, aber durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt werden.

2. Aus Rautenöl s. S. 181.

10. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$.

Chlorid $C_{20}H_{39}Cl$ s. Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 165.

Eikosylenchlorid $C_{20}H_{38}Cl_2$ s. Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 165.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivat des Acetylens C_2H_2.

Chloracetylen $C_2HCl = CCl:CH$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Dichlorakrylsäure $CCl_2:CH(CO_2H)$ mit Baryt (WALLACH, *A.* 203, 88). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_2HCl + HCl + CO_2$.

Selbstentzündliches Gas. Verbindet sich direkt mit vier Atomen Brom (S. 192). Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Erwärmen äufserst heftig.

2. Derivat der Allylene C_3H_4.

Chlorallylen C_3H_3Cl. Propargylchlorid $CH:C.CH_2.Cl$. *Bildung.* Aus Propargylalkohol $CH:C.CH_2.OH$ und PCl_3 (HENRY, *B.* 8, 398).

Flüssig. Siedep.: 65°. Spec. Gew. = 1,0454 bei 5°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_4H_6.

Chlorbutin C_4H_5Cl s. Dichlorbutylen S. 185.

Perchlormesol C_4Cl_6. *Bildung.* Beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem JCl_3 auf 100—120° und dann auf 240°, neben CCl_4, C_2Cl_6 (KRAFFT, *B.* 10, 803). Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39°. Siedet gröfstenteils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm).

4. Derivat der Pentine C_5H_8.

Perchlormekylen C_5Cl_8. *Bildung.* Beim Erhitzen von Komensäure mit PCl_5 auf 280—290° (OST, *J. pr.* [2] 27, 293). $2C_6H_4O_5 + 15PCl_5 = 2C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 8HCl + 5PCl_3 + 10POCl_3$. Beim Destilliren des Produktes mit Wasser geht zunächst C_2Cl_6 über, dann kommen schwerer flüchtige Oele, aus denen sich, nach längerem Stehen bei Winterkälte, Perchlormekylen abscheidet.

Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 39°. Fängt bei 270° zu sieden an, unter Abgabe von Chlor. Leicht löslich in Alkohol. Riecht nach Campher.

5. Derivate der Hexine C_6H_{10}.

Chlorhexin C_6H_9Cl. *Bildung.* 1. Aus Mesityloxyd. Durch Destillation von $C_6H_{10}Cl_2$ (aus Mesityloxyd und PCl_5) über Kalk (BAEYER, *A.* 140, 298). Siedep.: 130°.

2. Chlordiallyl. Entsteht, neben $C_6H_{10}Cl_2$, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$ (HENRY, *J.* 1878, 379). Aus dem Dichlorhexylen $CH_3.CCl_2.CH_2.C_3H_5$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878).

Flüssig; Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,9197 bei 18,2°. Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° in Diallylen C_6H_8 über. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_9ClBr_4$.

Tetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. *Bildung.* Aus Mannit $C_6H_8(OH)_6$ (s. d.) oder Dulcit (s. d.) und PCl_5.

6. Derivat der Heptine C_7H_{12}.

Chlorheptin (Diallylcarbinolchlorid) $C_7H_{11}Cl = (CH_2:CH.CH_2)_2.CHCl$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol $(C_3H_5)_2.CH.OH$ und PCl_5 (M. SAYTZEW, *A.* 185, 141).

Terpentinartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 141°. Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl und Hepton C_7H_{10}.

7. Derivate der Dekine $C_{10}H_{18}$.

Chlordekin $C_{10}H_{17}Cl$. Borneolchlorid s. Borneol $C_{10}H_{17}.OH$, Geraniolchlorid s. Gerianol und Rainfarrenöl s. Campherarten $C_nH_{2n-2}O$.

Dichlordekin $C_{10}H_{16}Cl_2$ s. Campher $C_{10}H_{16}O$.

4. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Phorylchlorid $C_9H_{13}Cl$ s. Phoron $C_9H_{14}O$.

C. Bromderivate.

1. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Bromderivate entsprechen, was Bildung und Verhalten anbetrifft, vollkommen den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Nur sieden die Bromderivate erheblich höher (um etwa 30°) als die entsprechenden Chlorderivate, auch gehen sie weit leichter doppelte Umsetzungen ein wie diese. Während z. B. eine alkoholische Lösung von Aethylchlorid C_2H_5Cl, selbst bei Siedehitze, auf Silbernitrat nicht einwirkt, erfolgt mit Aethylbromid leicht Umsetzung und Bildung von Aethylnitrat und AgBr.

Die Monobromderivate $C_nH_{2n+1}Br$ werden gebildet durch Einwirkung von HBr oder PBr_5 auf Alkohole oder durch Bromiren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Zu ihrer Darstellung übergiefst man (zwei Atome) rothen Phosphor mit (5 Mol.) Alkohol und giefst allmählich (fünf Atome) Brom hinzu.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} werden von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen; erst beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. Gegen Wasser verhalten sich die Bromide den Chloriden ähnlich.

Verbrennungswärme von $CH_3.Br$ und $C_2H_5.Br$: BERTHELOT, *A. ch.* (5) 23, 218.

Die Dibromide $C_nH_{2n}Br_2$ entstehen bei der Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Brom oder der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} mit 2 Mol. HBr und beim Behandeln der Bromide $C_nH_{2n+1}Br$ mit Brom, namentlich in Gegenwart von $AlBr_3$ u. s. w.

Diese Bromide tauschen, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd (zur Bindung des freiwerdenden HBr) auf 140—150°, das Brom gegen Hydroxyl aus. Es entstehen zunächst Glykole, die aber bei der hohen Temperatur meist gleich weiter zerfallen in Wasser und Aldehyde oder Ketone. Sind die Bromatome an zweifach-hydrogenisirte C-Atome ($-CH_2Br$) gebunden, so entsteht vorzugsweise ein Glykol.

$$CH_2Br.CH_2Br + 2H_2O = OH.CH_2.CH_2.OH + 2HBr.$$

Sind die Bromatome an ein einfach- und an ein zweifach-hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Glykole, Aldehyde und Ketone.

$$\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}HBr\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix} + 2HBr \text{ und } \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}HO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}O\\ \dot{C}H_3\end{matrix} + H_2O.$$

Sind die Bromatome an ein zweifach und an ein gar nicht hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Aldehyde.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ \dot{C}H_2(OH)\end{matrix} + 2HBr = (CH_3)_2.CH.CHO + 2HBr + H_2O.$$

Sind die Bromatome an einfach- und an gar nicht hydrogenisirte C-Atome gebunden, so entstehen nur Ketone.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ CH_3.\dot{C}HBr\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ CH_3.\dot{C}H(OH)\end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix}(CH_3)_2.CH\\ CH_3.\dot{C}O\end{matrix} + 2HBr + H_2O.$$

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CBr\\ (CH_3)_2.\dot{C}Br\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ (CH_3)_2.\dot{C}(OH)\end{matrix} + 2HBr = \begin{matrix}(CH_3)_3.C\\ CH_3.\dot{C}O\end{matrix} + 2HBr + H_2O.$$

(ELTEKOW, Ж. 10, 211.)

Die Einwirkung der verschiedenen Reagenzien auf die Bromderivate verläuft genau so wie bei den entsprechenden Chlorderivaten.

1. Derivate des Methans CH_4.

Methylbromid CH_3Br. *Bildung.* Beim Erhitzen der Kakodylsäureverbindung $As(CH_3)_2HO_2.HBr$ (BUNSEN, *A.* 46, 44). Aus Holzgeist, Brom und Phosphor (PIERRE, *A.* 56, 146).

Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec. Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser, in der Kälte, ein krystallisirtes Hydrat $CH_3.Br + 20H_2O$ (?) (MERRILL, *J. pr.* [2] 18, 293).

Methylenbromid CH_2Br_2. *Bildung.* Durch Zugiefsen von Brom zu, unter Wasser befindlichem, Methylenjodid CH_2J_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus CH_3Br und Br bei 250° (STEINER, *B.* 7, 507).

Flüssig; Siedep.: 80—82°; spec. Gew. = 2,0844 bei 11,5° (STEINER). Siedep: 98,5° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 2,4930 bei 0° (HENRY, *A. ch.* [5] 30, 268). Siedep.:

96,5—97,5° (kor.); spec. Gew. = 2,4985 bei 15°; 2,47745 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 526). Liefert mit $SbCl_5$ blos CH_2Cl_2 und kein C_2H_2ClBr. Giebt beim Erhitzen mit 15—20 Thln. H_2O und überschüssigem Bleioxyd auf 150° Aethylenglykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558).

Bromoform $CHBr_3$. *Bildung.* Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* 3, 295). Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Weingeist (DUMAS, *A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (CAHOURS, *A.* 64, 351). Nebenprodukt bei der Gewinnung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom über (HERMANN, *A.* 95, 211). — *Darstellung.* Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destillirt.

Flüssig. Erstarrt bei 2,5° (THORPE, *Soc.* 37, 201). Schmelzp.: 7,6° (STEUDEL, *P.* [N. F.] 16, 373). Siedep.: 151,2° (kor.); spec. Gew. = 2,83413 bei 0°/4° (THORPE). Spec. Gew. = 2,775 bei 14,5° (SCHMIDT, *B.* 10, 194). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Schmelzp.: 7,8°; Siedep.: 120,3° (kor.) bei 330 mm; spec. Gew. = 2,9045 bei 15°; 2,88421 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 533). — Mit alkoholischem Kali entsteht keine Ameisensäure, sondern CO und C_2H_4. $CHBr_3 + 3KHO + C_2H_6O = CO + C_2H_4 + 3KCl + 3H_2O$. Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und C_2H_4 erhalten werden, es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol. C_2H_4 auf (HERMANN; LONG, *A.* 194, 23).

Bromkohlenstoff CBr_4 (BOLAS, GROVES, *Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* 156, 60). *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). Durch Erhitzen von Bromoform oder Brompikrin mit $SbBr_5$ oder mit Bromjod auf 150°. Durch Uebergiefsen eines Gemenges von $CHBr_3$ und Br_2 mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen an der Sonne (HABERMANN, *A.* 167, 174). Aus Jodkohlenstoff CJ_4 und Brom (GUSTAVSON, *A.* 172, 176). Aus CCl_4 und $AlBr_3$ bei 100° (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 286). Findet sich im Brom, das aus Seepflanzen bereitet wird (HAMILTON, *Soc.* 39, 48)

Darstellung. 2 Thle. CS_2, 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom werden 48 Stunden lang auf 150° erhitzt (B., G., *A.* 156, 60).

Tafeln. Schmilzt bei 92,5°; siedet fast unzersetzt bei 189,5°. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Sieden unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumamalgam und wässerigem Alkohol entstehen $CHBr_3$, und CH_2Br_2. Bei 350° zerfällt Bromkohlenstoff langsam in Br, C_2Br_4 und endlich in Brombenzol C_6Br_6 (WAHL, *B.* 11, 2239).

Chlordibrommethan $CHClBr_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlordibromaldehyd $CClBr_2.CHO$ mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601). — Flüssig. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 123—125°. Spec. Gew. = 2,4450 bei 15°.

Dichlorbrommethan $CHCl_2Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd $CCl_2Br.CHO$ mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER). — Flüssig. Siedep.: 91—92°. Spec. Gew. = 1,9254 bei 15°.

Trichlorbrommethan CCl_3Br. *Bildung.* Beim Erhitzen von $CCl_3.SO_2Br$ mit Alkohol auf 100° (LÖW, *Z.* 1869, 624). $CCl_3.SO_2Br = CCl_3Br + SO_2$. Bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNÒ, *J.* 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 538) oder auf trichloressigsaures Kalium bei 120° (HOFF, *B.* 10, 678).

Flüssigkeit von gleichem Geruch wie CCl_4. Siedep.: 104,3°; spec. Gew. = 2,058 bei 0°; = 2,017 bei 19,5° (P.). Siedep.: 104,07° (kor.); spec. Gew. = 2,05496 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 203.

Verbindung $CBrCl_3.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 22).

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Aethylbromid C_2H_5Br. *Bildung.* Aus Alkohol, Phosphor und Brom (SERULLAS, *A. ch.* [2] 34, 99). Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol (LOEWIG, *A.* 3, 288). Aethylen verbindet sich, in Gegenwart von $AlBr_3$, schon bei 0° mit HBr zu Aethylbromid (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 95).

Darstellung. Man destillirt 4 Thle. KBr mit einem Gemisch aus 2 Thln. Vitriolöl und 1 Thl. Alkohol (von 96 %) (DE VRIJ, *J.* 1857, 441).

Siedep.: 38,37° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Spec. Gew. = 1,4685 bei 13,5°. Kritische Temperatur: 236° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Spannkraft der Dämpfe: REGNAULT, *J.* 1860, 39; 1863, 67. Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei 200° Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO). Beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid entstehen zwei isomere Derivate C_2H_4ClBr (Siedep.: 84,5 und 106°), und daneben drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 137, 151, 158—162°) (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483). Aethylbromid und Brom, auf 180—200° erhitzt, bilden: 1. Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$, 2. Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$, 3. $CH_2Br.CHBr_2$, 4. $C_2H_2Br_4$ (TAWILDAROW, *A.* 176, 12). Leitet man, um

C_2H_5.Br darzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde so tritt zuweilen eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann: C_2H_4Br.Br (Siedep.: 110°), C_2H_3Br.Br_2 (Siedep.: 180°) und $C_2H_2Br_2.Br_2$ (Siedep.: 195—200°) (BERTRAND, FINOT, *Bl.* 34, 28). Aluminiumbromid ist, in der Kälte, ohne Einwirkung auf Aethylbromid. Beim Kochen mit Aethylbromid entstehen HBr, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und die Verbindung $C_4H_8.AlBr_3$ (s. Butylen) (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 102).

Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (ROBIN, *J.* 1851, 508; RABUTEAU, *B.* 10, 95).

Verbindung $C_2H_5Br.2H_2S + 23H_2O$. Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 29).

Dibromäthan $C_2H_4Br_2$. 1. Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Aethylen und Brom (BALARD, *A. ch.* [2] 32, 375). Entsteht, neben Bromäthylidenbromid, beim Erhitzen von C_2H_5Br mit Brom auf 180° (TAWILDAROW, *A.* 176, 14). — Apparat zur Darstellung: ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64.

Krystallisirt in der Kälte und schmilzt bei +9,53° (REGNAULT, *J.* 1863, 74). Siedep.: 131,6° (REGNAULT). Spec. Gew. = 2,1827 bei 20° (HAAGEN, *Bl.* 10, 355); = 2,21324 bei 0°; = 2,19011 bei 10,9°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 177. Siedep.: 129,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 2,1785 bei 20°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 137). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Aethylenbromid, in der Wärme, heftig ein und erzeugt Bromessigsäure, Oxalsäure und Stickstoffoxybromid. Mäfsigt man die Reaktion durch Abkühlen, so wird keine Oxalsäure gebildet, sondern nur Bromessigsäure (KACHLER, *M.* 2, 559). Daneben entsteht Dibromdinitromethan $CBr_2(NO_2)_2$. Zerfällt mit Zink, in alkoholischer Lösung, glatt in C_2H_4 und $ZnBr_2$ (GLADSTONE, *B.* 7, 364). Ebenso wirkt ein Gemenge von Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). Beim Erhitzen mit KJ und H_2O entsteht C_2H_6. Alkoholisches Kali wirkt leicht ein und bildet Monobromäthylen C_2H_3Br und, wenn es im Ueberschusse angewendet war, Acetylen. Bei mehrstündigem Kochen mit wässeriger Kalilösung zerfällt Aethylenbromid in KBr und C_2H_3Br (STEMPNEVSKY, *A.* 192, 240). Beim Kochen mit nicht zu koncentrirter Potasche- oder Sodalösung erhält man Glykol $C_2H_4(OH)_2$, neben C_2H_3Br. Bei anhaltendem Erhitzen mit 26 Thln. Wasser auf 100° entsteht ebenfalls Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354; vrgl. *A.* 186, 393). Erhitzt man Aethylenbromid mit überschüssigem Wasser und PbO auf 220°, so entsteht Aldehyd, indem der zuerst gebildete Glykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558) hierbei in Aldehyd übergeht. $C_2H_4(OH)_2 = C_2H_4O + H_2O$ (NEVOLE, *B.* 9, 447). Mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht Aethylenjodid (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). Liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Aldehyd, während beim Erwärmen mit Silbercarbonat und Wasser Glykol entsteht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1368). Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol wird Dibromäthylsulfat $(C_2H_4Br)_2SO_4$ gebildet, während beim Erwärmen mit Silbersulfat und Wasser Bromäthylschwefelsäure entsteht (B., W.).

2. Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Aethylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 346; CAVENTOU, *A.* 120, 322). Entsteht nicht bei der Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd, wohl aber von PCl_3Br_2 (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthylen CH_2:CHBr mit schwacher HBr auf 100° (REBOUL, *Z.* 1870, 199).

Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 2,129 bei 10° (TAWILDAROW). Siedep.: 109—110° bei 751 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). Siedep.: 110,5° bei 760 mm; spec. Gew. = 2,0822 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 137). Siedep.: 108—110° (kor.); spec. Gew. = 2,10294 bei 15°; 2,08540 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 523). Wird von alkoholischem Kaliumsulfhydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr (T.). Giebt mit $SbCl_5$ nur Aethylidenchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 262).

Verbindung $C_2H_4Br_2.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 30).

Bromäthylenbromid (Vinyltribromid) $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 243). Aus Jodäthylen C_2H_3J und Brom (SIMPSON, *J.* 1857, 461). Aus Aethylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 364; CAVENTOU, *A.* 120, 323) oder Aethylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, *A.* 176, 22).

Siedep.: 186,5° (W.); 187—188° bei 721 mm (DENZEL, *A.* 195, 202); 191° (T.); spec. Gew. = 2,663 bei 0° (S.), = 2,624 bei 16° (T.), = 2,620 bei 23° (W.). Siedep.: 73° bei 11,5 mm; 83° bei 18 mm; 187—188° bei 751,5 mm (von 14,5°); spec. Gew. = 2,6189 bei 17,5°/4°; = 2,6107 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138). Zerfällt mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150° glatt in a-Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ und HBr. Ebenso wirkt ein Gemenge von H_2O und PbO. Mit Natriumalkoholat erhält man Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 91°) und Acetylenbromid $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 157°) (TAWILDAROW, *A.* 176, 22).

MICHAEL (*Am.* 5, 192) erhielt bei dieser Reaktion nur *a*-Dibromäthylen, aber kein Acetylenbromid vom Siedep.: 157°. Mit alkoholischem Kali entstehen dieselben Körper und daneben Acetylen und Bromacetylen C_2HBr. Beim Erhitzen mit überschüssigem, absolutem Alkohol auf 160—180° werden Aethylbromid und wahrscheinlich Bromacetaldehyd (?) gebildet (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 110). $C_2H_3Br_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5Br + HBr + C_2H_3BrO$. Giebt mit $SbCl_5$ β-Bromäthylidenchlorid $CH_2Br.CHCl_2$ (HENRY, *Bl.* 42, 262). Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf 120—130° entsteht die Verbindung $C_2H_3(CN)_3.3AgCN$, welche aus Alkohol in Tafeln krystallisirt und durch Aether in AgCN und ein Oel ($C_2H_3.Cy_3$?) zerlegt wird (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 282).

Die isomere Verbindung $CH_3.CBr_3$ ist nicht bekannt.

Dibromäthylendibromid $C_2H_2Br_4$. 1. Unsymmetrisches (Acetylidentetrabromid) a-$CH_2Br.CBr_3$. *Bildung.* Aus a-Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ und Brom (LENNOX, *A.* 122, 124; REBOUL, *A.* 124, 270). — Siedet nicht unzersetzt bei 200°; erstarrt im Kältegemisch. Spec. Gew. = 2,88 bei 22°. Siedep.: 103,5° bei 13,5 mm; spec. Gew. = 2,9292 bei 17,5°/4°; = 2,9216 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 140).

Aus Aethylbromid und Brom, bei 180°, entsteht eine nicht ganz unzersetzt bei 208—211° siedende Verbindung $C_2H_2Br_4$, die bei — 20° nicht erstarrt (TAWILDAROW). — Das Tetrabromäthan aus $CH_2Br.CHBr_2$ und Brom siedet unzersetzt bei 195—197° (bei 300 mm) und bei 225—227° (bei 732 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Beim Erhitzen von 6 Thln. Brenzweinsäure mit 30 Thln. Brom und 50 Thln. H_2O auf 130° entsteht $C_2H_2Br_4$, das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei — 17° erstarrt. Spec. Gew. = 2,93 bei 0° (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 427). — Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat erhielten STÄDEL und SALZMANN (*B.* 7, 496) ein bei 150° (?) siedendes Bromid $C_2H_2Br_4$, das bei 0° erstarrte.

2. Symmetrisches (Acetylentetrabromid) s-$CHBr_2.CHBr_2$ (SABANEJEW, *A.* 178, 113). *Bildung.* Beim Einleiten von Acetylen in, unter Wasser befindliches, Brom (REBOUL, *A.* 124, 269; vrgl. BERTHELOT, *Bl.* 5, 97).

Darstellung. Man verwandelt das rohe Acetylentetrabromid, durch Behandeln mit Alkohol und Zinkstaub, in Acetylendibromid, wodurch beigemengtes Bromäthylenbromid in Bromäthylen übergeht. Das Acetylendibromid reinigt man durch Destillation und verbindet es dann mit Brom (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138).

Flüssig. Siedep.: 137—137,2° bei 36 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2074). Siedep.: 114° bei 12 mm. Spec. Gew. = 2,9710 bei 17,5°/4°; = 2,9629 bei 21,5°/4° (A., *A.* 221, 139). Zerfällt bei 190° in HBr, Brom und C_2HBr_3. Ebenso beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischem Ammoniak oder Kaliumacetat oder bei der Einwirkung von Natrium. Beim Kochen mit alkoholischem Kali treten Acetylen und Bromacetylen C_2HBr auf. Erstarrt nicht bei — 20° (BOURGOIN). Chlor erzeugt $C_2Cl_4Br_2$ (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4). Wird in alkoholischer Lösung von Zink, in der Kälte, in Acetylendibromid CHBr:CHBr und in der Wärme in Acetylen umgewandelt. Giebt beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 180° C_2Br_4 und wenig C_2Br_6 (ANSCHÜTZ). Liefert mit Benzol und $AlCl_3$ Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Pentabromäthan $C_2HBr_5 = CHBr_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus Tribromäthylen C_2HBr_3 (LENNOX, *A.* 122, 125) oder Bromacetylen C_2HBr (REBOUL, *A.* 124, 268) und Brom. Beim Stehen von Tribromäthylen an der Luft (DEMOLE, *Bl.* 34, 204). $3C_2HBr_3 + 3O + H_2O = C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$ (Dibromessigsäure). Aus Acetylenbromid $C_2H_2.Br_4$ und Brom bei 165° (BOURGOIN, *Bl.* 23, 173). Aus krystallisirtem C_2Br_4 (?) (Schmelzp.: 54,5°) und Brom bei 160° (BOURGOIN, *B.* 8, 437). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 120° (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 280).

Prismatische Nadeln; Schmelzp.: 56—57° (B.). Schmelzp. 54°; siedet unter Zersetzung bei 210° (bei 300 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2208). Schmelzp.: 48—50° (REBOUL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether (BOURGOIN).

Perbromäthan (Dreifach-Bromkohlenstoff) $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$. *Bildung.* Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei 180° (REBOUL, *A.* 124, 271). Aus CCl_4, C_2Cl_4 oder C_2Cl_6 durch Vermischen mit Brom und Eintragen von Aluminium (GUSTAVSON, *Ж.* 13, 287).

Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Aether, leicht in CS_2. Zerfällt bei 200—210°, ohne zu schmelzen, in Br und C_2Br_4. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von C_2Br_4) (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2239).

Chlorbromäthane C_2H_4ClBr. 1. Symmetrisches Aethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorojodid und Brom (HENRY, *A.* 156, 14). Aus Aethylenbromid und 1 Mol. $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 421) oder mit $HgCl_2$ bei 150—180° (MONTGOLFIER, GIRAUD, *Bl.* 33, 12). Aus salzsaurem Glykol $C_2H_4Cl.OH$ und Brom bei 130° (DEMOLE, *B.* 9, 556). Beim Chloriren von Aethylbromid (LESCOEUR,

Bl. 29, 484). — *Darstellung.* Man übergiefst Brom mit einem Gemisch aus gleichen Volumen starker Salzsäure und Wasser und sättigt das auf 0° gehaltene Gemisch erst mit Chlor und dann mit Aethylen (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 380; vgl. SIMPSON, *Bl.* 31, 410).

Flüssig; Siedep.: 107—108°; spec. Gew. = 1,79 bei 0° (L.); = 1,705 bei 11° (M., G.); = 1,689 bei 19°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_2H_3Cl. Liefert mit Rhodankalium Chloräthylrhodanid $CH_2Cl.CH_2.SCN$.

2. Unsymmetrisches Aethylidenchlorobromid $CH_3.CHClBr$. *Bildung.* Aus Bromäthylen C_2H_3Br und koncentrirter Salzsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 215). Aus Aethylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, *A.* 195, 193). Beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483).

Siedep.: 84—84,5° (i. D.) bei 750 mm; spec. Gew. = 1,667 bei 16°. Siedep.: 82,7° (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, *B.* 15, 2563). Wird von alkoholischem Kali, bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach längerer Zeit angegriffen Giebt mit Silberoxyd Aldehyd und mit Silberacetat Aethylidenacetat (L.).

Chlordibromäthane $C_2H_3ClBr_2$. 1. Aethenylchlorodibromid α-$CH_3.CClBr_2$. *Bildung.* Aus Aethylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, *A.* 195, 196). — Siedep.: 123—124° (i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. = 2,134 bei 16°. Giebt mit alkoholischem Kali $CH_2:CClBr$.

2. Chloräthylenbromid β-$CH_2Br.CHClBr$. *Bildung.* Aus Chloräthylen C_2H_3Cl und Brom (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 287). Entsteht, neben $CH_3.CClBr_2$, beim Bromiren von Aethylchlorid (DENZEL, *A.* 195, 196). Entsteht auch beim Behandeln von rohem Chlorbromjodäthan mit Brom (HENRY, *Bl.* 42, 263).

Siedep.: 162,5—163° (i. D.); spec. Gew. = 2,268 bei 16°. Giebt mit alkoholischem Kali $CH_2:CClBr$. Mit $SbCl_5$ entsteht $CH_2Br.CHCl_2$.

3. β-Chloräthylidenbromid $CH_2Cl.CHBr_2$. *Bildung.* Aus rohem Chlorbromjodäthan und Brom (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Giebt mit alkoholischem Kali α-Dibromäthylen.

Chlortribromäthan $C_2H_2ClBr_3 = \alpha$-$CH_2Br.CClBr_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylchlorid, $CH_3.CClBr_2$ oder $CH_2Br.CHBrCl$ (DENZEL, *A.* 195, 197). Aus α-$CH_2:CClBr$ und Brom (HENRY, *Bl.* 42, 262).

Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—201° (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei 170—171° (bei 335 mm); bei 165—167° (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei 16°. Alkoholisches Kali erzeugt sofort Chlor-s-Dibromäthylen $CHBr:CBrCl$. Mit $SbCl_5$ wird $CH_2Br.CCl_3$ gebildet.

Chlortetrabromäthan $C_2HClBr_4 = \alpha$-$CHBr_2.CBr_2Cl$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylchlorid (DENZEL, *A.* 195, 199). Aus Chloracetylen C_2HCl und Brom (WALLACH, *A.* 203, 89). Aus Chlordibromäthylen und Brom (MABERY, *Am.* 5, 255).

Krystalle. Schmelzp.: 32—33°. Siedep.: 200—205° bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366 bei 16° (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Riecht campherartig. Greift die Schleimhäute der Augen und Nase stark an.

Chlorpentabromäthan C_2ClBr_5. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClBr_3$ oder C_2HClBr_4 und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei 170° unter lebhafter Zersetzung.

Dichlorbromäthane $C_2H_3Cl_2Br$. 1. Aethenyldichlorobromid α-$CH_3.CCl_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ (DENZEL, *A.* 195, 199).

Siedep.: 98—99° (i. D.) bei 758 mm; spec. Gew. = 1,752 bei 16°.

2. β-Bromäthylidenchlorid β-$CH_2Br.CHCl_2$ und 3. Bromäthylenchlorid γ-$CH_2Cl.CHBrCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylchlorid entstehen nach LESCOEUR (*Bl.* 29, 485) drei isomere Körper $C_2H_3Cl_2Br$: 1. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,88 bei 0°; — 2. Siedep.: 151°; spec. Gew. = 1,998 bei 0°; — 3. Siedep.: 158—162°; spec. Gew. = 2,113 bei 0°.

β-Bromäthylidenchlorid entsteht auch bei der Einwirkung von $SbCl_5$ auf $CH_2Br.CHClBr$ oder $CH_2Br.CHBr_2$ (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedep.: 137—138°. Giebt mit alkoholischem Kali α-Dichloräthylen.

Dichlordibromäthane $C_2H_2Cl_2Br_2$. 1. α-Dichloräthylenbromid α-$CH_2Br.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 200).

Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 2,270 bei 16°.

2. Acetylendichlorodibromid (β-Dibromäthylidenchlorid) $CHBr_2.CHCl_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von kaltgehaltenem Acetylendibromid mit $SbCl_5$ (SABANEJEW, *A.* 216, 257).

Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 2,391 bei 19°. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylenchlorobromid C_2H_2ClBr. Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht Dichlorbromäthylen $CCl_2:CHBr$.

3. s-Acetylendichlorodibromid $CHClBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus Acetylendichlorid und Brom oder aus Acetylen und Chlorbromlösung (SABANEJEW, *A.* 216, 262). — *Darstellung.* Man leitet Chlor in kalt gehaltenes Acetylendibromid (S. 202).

Flüssig. Siedep.: 190—195°. Spaltet beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylendichlorid ab.

Dichlortribromäthan $C_2HCl_2Br_3$ = α-$CHBr_2.CBrCl_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylidenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 201). — Siedep.: 215—220°.

α-**Dichlortetrabromäthan** $C_2Cl_2Br_4$ = $CBr_3.CCl_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_2HCl_2Br_3$, aus α-$C_2H_2Cl_2Br_2$ und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei 175° Brom und schmilzt bei 180° unter lebhafter Zersetzung.

Trichlorbromäthan $C_2H_2Cl_3Br$ = $CH_2Br.CCl_3$. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CClBr_2$ und $SbCl_5$ (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedep.: 151—153°; spec. Gew. = 1,8839. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali wird nur KCl abgeschieden.

Trichlordibromäthan (β-Trichloräthylidenbromid) $C_2HCl_3Br_2$ = α-$CHBr_2.CCl_3$. *Bildung.* Aus Chloral und PCl_3Br_2 (PATERNÒ, J. 1871, 512).

Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 200°; destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 14—15 mm. Spec. Gew. = 2,317 bei 0°; = 2,295 bei 19,5°. Giebt mit alkoholischem Kali bei 143—160° siedendes $C_2Cl_2Br_2$ (?).

Chlorbromkohlenstoffe $C_2Cl_4Br_2$. 1. Symmetrischer $CCl_2Br.CCl_2Br$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, *Bl.* 24, 114).

Rechtwinkelige Tafeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt gegen 200° in Brom und C_2Cl_4; ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.

2. Unsymmetrischer $CCl_3.CClBr_2$. *Bildung.* Aus Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$ und Chlor (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4). Aus Pentachloräthan und Brom bei 200° (PATERNÒ, *J.* 1871, 259).

Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem und in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Entwickelt bei 185° Chlor. Zerfällt beim Erhitzen mit Anilin in Chlor und $C_2Cl_2Br_2$.

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propylbromide C_3H_7Br. 1. Normales $CH_3.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normalpropylalkohol und HBr (LINNEMANN, *A.* 161, 40).

Siedep.: 70,82° (kor.); spec. Gew. = 1,388 bei 0°; = 1,3577 bei 16°. Spec. Gew. = 1,3520 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Siedep.: 71° (i. D.); spec. Gew. = 1,3536 bei 19°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 159. Giebt mit Brom Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN). Geht beim Kochen mit Bromaluminium in Isopropylbromid über (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279), ebenso bei längerem Erhitzen auf 280° (ARONSTEIN, *B.* 14, 608). $C_3H_7.Br = CH_3.CH:CH_2 + HBr = CH_3.CHBr.CH_3$. Die Umwandlung ist aber niemals eine vollkommene (Isopropylbromid bleibt beim Erhitzen auf 280°, im Rohr, unverändert) (ARONSTEIN, *R.* 1, 134). Nach GUSTAVSON (*Ж.* 15, 61) genügt ein fünf Minuten langes Kochen von Propylbromid mit 10 % $AlBr_3$, um eine völlige Umwandlung in Isopropylbromid hervorzurufen. Bei Anwendung von 4 % $AlBr_3$ ist die Umwandlung nach 24-stündigem Stehen, in der Kälte, vollendet. Mit 1 % $AlBr_3$ ist sie nach 24 Stunden nur unvollständig. Bei der Einwirkung von $AlBr_3$ auf Propylbromid entstehen gleichzeitig HBr und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n}. Die Verbindung $AlBr_3.C_4H_8$ bewirkt ebenfalls, in der Kälte, eine Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid, nicht aber die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie $AlBr_3.3C_6H_6$ oder $AlBr_3.3C_7H_8$ (GUSTAVSON).

Verbindung $C_3H_7Br.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 35).

2. Sekundäres $(CH_3)_2CHBr$. *Bildung* Aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffgas bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 41). Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit $AlBr_3$ (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2279) (s. Propylbromid). — *Darstellung.* Man tröpfelt (1½ Atom) Brom in (1 Mol.) abgekühltes Isopropyljodid (R. MEYER, MÜLLER, *B.* 15, 1904).

Siedep.: 60—63°; spec. Gew. = 1,320 bei 13° (LINNEMANN). Siedep.: 59—59,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,3097 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Spec. Gew. = 1,3583 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 646. Siedep.: 60° (i. D.); spec. Gew. = 1,3190 bei 19°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 160).

Dibrompropane $C_3H_6Br_2$. 1. Gewöhnliches Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propylen und Brom (REYNOLDS, *A.* 77, 120; CAHOURS, *J.* 1850,

496; WÜRTZ, *A.* 104, 244). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 51). Aus Propylbromid und Brom bei 130° (LINNEMANN, *A.* 161, 41). Aus Allylbromid CH_2:CH.CH_2Br und koncentrirter HBr bei 100°, neben normalem Propylenbromid (GEROMONT, *A.* 158, 370).

Siedep.: 141,6° (kor.); spec. Gew. = 1,9463 bei 17° (L.); = 1,955 bei 9°. Siedep.: 141,5—141,9° (i. D.); spec. Gew. = 1,9307 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 175. Entwickelt mit Zink und Essigsäure stürmisch Propylen (vrgl. LINNEMANN, *B.* 10, 1111); ebenso mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen mit 4 Vol. koncentrirter HJ auf 150° entsteht Isopropylbromid. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° werden Aceton, Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, *Ж.* 10, 212). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 36 Thln. Wasser in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton (NIEDERIST, *A.* 196, 358). Liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Propionaldehyd, aber keinen Propylenglykol (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Brompropylene C_3H_5Br und mit überschüssigem Kali Allylen C_3H_4.

2. Normales Propylenbromid (Trimethylenbromid) $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Allylbromid und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (GEROMONT, *A.* 158, 370). Beim Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 639).

Darstellung. Man sättigt trocknes Allylbromid bei — 16 bis — 19° mit trocknem Bromwasserstoffgase, lässt im Dunkeln bei 35—40° stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr mehr absorbirt wird (ERLENMEYER, *A.* 197, 180). Ganz trocknes Bromwasserstoffgas verbindet sich nicht mit Allylbromid (ROTH, *B.* 14, 1351).

Flüssig. Siedep.: 165° (i. D.); spec. Gew. = 1,9736 bei 16,7°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 176. Spec. Gew. = 2,0177 bei 0° (G.); = 1,9839 bei 13,5° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 472). Siedep.: 164,5—165,5° (i. D.) bei 731 mm; spec. Gew. = 1,9228 bei 17,6°/4° (FREUND). Zink wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein (Unterschied von gewöhnlichem $C_3H_6.Br_2$). Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen Allylbromid oder Aethylallyläther. Geht beim Erwärmen mit Ag_2O und Wasser oder beim Kochen mit (35 Thln.) Wasser fast glatt in Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ über. Natrium entwickelt daraus bei 220° Trimethylen. Wird von alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, zerlegt. Dabei scheidet sich ein amorphes, unlösliches Salz $C_{48}H_{109}N_{15}.11HBr$ aus. Gelöst bleiben zwei amorphe Basen, die nur amorphe Salze liefern und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind. Durch $CdBr_2$ lässt sich zunächst das Salz $C_{16}H_{38}N_4.4HBr + CdBr_2$ der einen Base und dann durch $AuBr_3$ das Salz $C_{12}H_{31}N_5.4HBr.4AuBr_3$ der anderen Base fällen (NIEDERIST, *M.* 3, 840).

3. Bromacetol (β-Dibrompropan) $CH_3.CBr_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aceton und PBr_5 (LINNEMANN, *A.* 138, 125) oder PCl_3Br_2 (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Aus Allylen und höchst koncentrirter HBr oder aus β-Brompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ und HBr (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 465). — *Darstellung.* Siehe α-C_3H_5Br (S. 204).

Siedep.: 114—114,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,8149 bei 0°; = 1,7825 bei 20° (F., L.); = 1,875 bei 10° (R.). Wird von alkoholischem Kali viel langsamer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und β-Brompropylen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan C_3H_8 gebildet (LINNEMANN, *A.* 161, 67).

4. Propylidenbromid (α-Dibrompropan) $CH_3.CH_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus α-Brompropylen $CH_3.CH:CHBr$ und koncentrirter HBr, in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 467). Propionaldehyd und PBr_5 geben nur Spuren von Propylidenbromid. — Siedep.: etwa 130°.

Tribrompropane $C_3H_5Br_3$. 1. Brompropylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr_2$. *Bildung.* Aus α-Brompropylen und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 481). Aus Propylenbromid und Brom (?) (WÜRTZ, *A.* 104, 246). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 61). — Siedep.: 200—201° (kor.); spec. Gew. = 2,356 bei 18°.

2. Gebromtes Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus β-Brompropylen und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 476). — Siedep.: 190—191° (kor.); spec. Gew. = 2,349 bei 8°; = 2,33 bei 12°.

3. Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369). Aus Allyljodid CH_2:CH.CH_2J und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247). Aus Allylbromid C_3H_5.Br und Brom (TOLLENS, *A.* 156, 168). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 63). — *Darstellung.* Man giefst auf 1 Thl. im Kältegemisch befindliches Allyljodid allmählich 1½ Thl. Brom und filtrirt nach 24 Stunden vom gefällten Jod ab (WÜRTZ).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 219 bis 221° (HENRY); spec. Gew. = 2,407 bei 10° (H.); = 2,436 bei 23° (W.). Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$, mit KCy bildet sich Tricyanhydrin $C_3H_5(CN)_3$. Festes Kali erzeugt zwei isomere Dibrompropylene $C_3H_4Br_2$. Alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther $C_3H_3O.C_2H_5$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromdiallylamin $(C_3H_4Br)_2NH$, und dann Pikolin. Durch Natrium wird wenig Diallyl gebildet (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 475); lässt man Natrium auf eine ätherische Lösung von Tribromhydrin einwirken, so entsteht α-Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$.

Tetrabrompropane $C_3H_4Br_4$. 1. Allylentetrabromid $CH_3.CBr_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung. Unter dem Drucke von 1 cm siedet es unzersetzt bei 110—130°; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 190—195° [PINNER, *A.* 179, 59]) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und $C_3H_3Br_3$ (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. Symmetrisches Allylentetrabromid $CH_2Br.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus symmetrischem Allylen und Brom (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7,317).

Dünne Blättchen, in Aether leicht löslich. Schmelzp.: 195°.

3. Tetrabromglycid. *Bildung.* Aus Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. Dibrompropylenbromid. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* 76, 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. Dreifachgebromtes Isopropylbromid. *Bildung.* Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

Pentabrompropane $C_3H_3Br_5$. *Bildung.* 1. Aus Tribrompropylen $C_3H_3Br_3$ und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vrgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 173°.

2. Tribrompropylenbromid. *Bildung.* Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *J.* 1850, 496). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 2,601.

3. Propargylpentabromid $CHBr_2.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zähe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10°.

Chlorbrompropane C_3H_6ClBr. 1. Normales (Trimethylen-) Chlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus normalem $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ oder aus Allylchlorid und rauchender HBr bei 100°, neben sehr wenig $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 487).

Siedep.: 140—142°, bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei 8°. Giebt beim Kochen mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

2. α-Chlor-β-Brompropan $CH_3.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und rauchender HBr, neben normalem C_3H_6ClBr (REBOUL).

Siedep.: 120°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und β-Brompropylen C_3H_5Br.

3. Chlorobromid $CH_3.CHCl.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Durch Kochen von Propylenbromid mit $HgCl_2$ (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 532).

Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,585 bei 0°; = 1,475 bei 16°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und C_3H_5Cl. (Offenbar entstehen aus $C_3H_6.Br_2$ und $HgCl_2$ die Chlorobromide 2 und 3).

4. Chlorobromid $C_3H_6.BrCl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 118—120°.

Identisch mit dem Chlorobromid 2 oder 3.

5. Chlorbromacetol (β-Chlorbrompropan) $CH_3.CClBr.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ und koncentrirter HBr in der Kälte (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 482).

Siedep.: 93—95,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,474 bei 21°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr, β-C_3H_5Cl und schliefslich in Allylen.

6. Propylidenchlorobromid (α-Chlorbrompropan) $CH_3.CH_2.CHClBr$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropylen $CH_3.CH:CHCl$ und rauchender HBr in der Kälte (REBOUL).

Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 1,59 bei 20°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und α-C_3H_5Cl.

Chlordibrompropane $C_3H_5ClBr_2$. 1. α-Chlorpropylenbromid $CH_3.CHBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropylen und Brom (REBOUL, *Bl.* 26, 278).

Siedep.: 177—177,5° (kor.).

2. β-Chlorpropylenbromid $CH_3.CClBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 533; REBOUL, *Bl.* 26, 278).

Siedep.: 169—170°; spec. Gew. = 2,064 bei 0° (FRIEDEL, *A.* 112, 237). Giebt mit alkoholischem Kaliumacetat erst C_3H_4ClBr und dann Aethylpropargyläther (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 372).

3. γ-Chlorpropylenbromid (Chlorallylbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Allylchlorid $CH_2:CH.CH_2Cl$ und Brom (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 373). Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und PBr_5 (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230) oder PCl_3Br_2 (DARMSTÄDTER, *A.* 152, 320).

Siedep.: 195° (O.), 195—200° (D.), 202—203° (R.); spec. Gew. = 2,085 bei 9° (R.), = 2,004 bei 15° (D.). Zerfällt mit festem Kali in HBr und $CH_2:CBr.CH_2Cl$. Mit alkoholischem Kali wird Aethylpropargyläther gebildet.

4. Chlordibromhydrin $CH_2Br.CHCl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und PCl_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 476). — Siedep.: 200°.

5. Bromallylchlorobromid $(C_3H_5.Br)ClBr$. *Bildung.* Aus Allylbromid und Chlorbrom in der Kälte (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 197—199°.

Chlortribrompropan $C_3H_4ClBr_3$. *Bildung.* Aus Chlorbromglycid $C_3H_4.ClBr$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231).

Siedep.: 238°; spec. Gew. = 2,39 bei 14°.

Dichlorbrompropane $C_3H_5Cl_2Br$. 1. Brompropylenchlorid $CH_3.CHCl.CHBrCl$ (?). *Bildung.* Aus (α-?) Brompropylen und Chlor (LINNEMANN, *A.* 138, 123).

Siedep.: 156—160°.

2. Bromdichlorhydrin $CH_2Cl.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und PBr_5 (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). — Siedep.: 176°.

3. Dichlorbromhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbromhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Br$ und PCl_5.

4. Allyldichlorobromid. *Bildung.* Aus Allylbromid und Chlorbrom bei 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.: 180—187°.

Dichlordibrompropane $C_3H_4Cl_2Br_2$. 1. α-Epidichlorhydrinbromid $CH_2Cl.CClBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323).

Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,161 bei 0°; = 2,112 bei 25°.

2. β-Epidichlorhydrinbromid $CH_2Cl.CHBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CH:CHCl$ und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324; HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313).

Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 2,10 bei 13° (R.); 220—225°; spec. Gew. = 2,190 bei 0°; = 2,147 bei 25° (F., S.). Siedep.: 212°; spec. Gew. = 2,083 bei 17,5° (H.).

3. Allylendichlorodibromid $CH_3.CClBr.CHClBr$. *Bildung.* Aus Allylendichlorid und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322; PINNER, *A.* 179, 44).

Siedep.: 190° (F., S.); 188° (P.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°).

Dichlortribrompropan $C_3H_3Cl_2Br_3$. *Bildung.* Aus Dichlorobrompropylen $C_3H_3Cl_2Br$ (Siedep.: 143°) und Brom (PINNER, *A.* 179, 45).

Krystalle. Schmelzp.: 207°. In kaltem Alkohol ziemlich löslich. Geht durch alkoholisches Kali wieder in das bei 143° siedende $C_3H_3Cl_2Br$ über.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Butylbromide $C_4H_9.Br$. 1. Normales $CH_3.(CH_2)_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normalbutylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 161).

Siedep.: 100,4° bei 744 mm; spec. Gew. = 1,3050 bei 0°; = 1,2792 bei 20°; = 1,2571 bei 40° (LIEBEN, ROSSI). Siedep.: 99,88° (kor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0°; = 1,299 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 161, 193). Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166 bis 167° siedendes Dibrombutan $C_4H_8Br_2 = CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?). Wird beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260° fast glatt in HBr und C_2Br_4 gespalten (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. Isobutylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Isobutylalkohol, Brom und Phosphor (WÜRTZ, *A.* 93, 114).

Siedep.: 92,33° (kor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16°. Giebt mit Brom bei 150° $C_4H_7Br_3$, aber Isobutyljodid liefert mit Brom Isobutylenbromid $(CH_3)_2.CHBr.CH_2Br$ (LINNEMANN, *A.* 162, 34).

3. Tertiäres Butylbromid $(CH_3)_3.CBr$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244), indem dieses in C_4H_8 und HBr gespalten wird, die sich zu tertiärem Bromid vereinigen. Aus Trimethylcarbinol und PBr_5 (REBOUL, *J.* 1881, 409). Durch Einleiten von Isobutylen in Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7)

(ROOZEBOOM, *B.* 14, 2396) (Darstellung). — Siedep.: 72° bei 761,5 mm. Spec. Gew. = 1,215 bei 20°. Zerfällt oberhalb 300° fast ganz in HBr und Isobutylen.

Dibrombutane $C_4H_8Br_2$. 1. Normalbutylenbromid $CH_3.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α-Butylen und Brom (WÜRTZ, *A.* 152, 23). Aus Normalbutylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 199).

Siedep.: 165,6—166°; spec. Gew. = 1,876 bei 0° (WÜRTZ); = 1,8503 bei 0° und = 1,8204 bei 20°, gegen Wasser von 0° (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 179, 332). Giebt mit Natrium α-Butylen.

2. β-Butylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Butylen und Brom (WÜRTZ, *A.* 144, 236). — Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 1,821 (im Mittel) bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methyläthylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 219).

3. Isobutylenbromid $(CH_3)_2.CBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Isobutylen und Brom (LINNEMANN, *A.* 162, 36; vrgl. WÜRTZ, *A.* 104, 249). — Siedep.: 148—149° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,798 bei 14° (LINNEMANN). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutyraldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutyraldehyd und wenig Isobutylenglykol (ELTEKOW, *Ж.* 10, 214). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und $(CH_3)_2.C:CHBr$.

Butan und Brom geben bei 100° $C_4H_8Br_2$ (Siedep.: 155—162°) (CARIUS, *A.* 126, 215).

Tribrombutan $C_4H_7Br_3$. S. Brombutylen C_4H_7Br (Siedep.: 82—92°). S. 205.

Tetrabrombutane $C_4H_6Br_4$. 1. Butintetrabromid. *Bildung.* Aus Aethylacetylen und Crotonylen C_4H_6 und Brom (s. S. 158).

2. Butintetrabromid $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Vinyläthylen C_4H_6 und Brom (CAVENTOU, *A.* 127, 95; *B.* 6, 70; HENNINGER, *B.* 6, 70).

Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 116° (C., H.); 99° (HELBING, *A.* 172, 291).

3. Dibrombutylenbromid. S. Brombutylen C_4H_7Br (Siedep.: 82—92°). S. 205.

Hexabrombutan $C_4H_4Br_6$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Isobutylbromid und 18 Thln. jodhaltigen Broms bei 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245).

Nadeln (aus Alkohol); Prismen oder Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 108—109°. Leicht löslich in Aether, CS_2, schwerer in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr langsam bei 320—340° angegriffen; dabei entsteht Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$.

Dichlordibrombutan $C_4H_6Cl_2Br_2$ s. S. 185.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Amylbromide $C_5H_{11}Br$. 1. Normales $CH_3(CH_2)_3.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normalamylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 73). — Siedep.: 128,7° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 1,246 bei 0°; = 1,2234 bei 20°; = 1,2044 bei 40°.

2. Isoamylbromid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Isoamylalkohol, Phosphor und Brom (CAHOURS, *A.* 30, 298). — Siedep.: 120,4° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,2358 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedep.: 120,6° (i. D.) bei 734,4 mm; spec. Gew. = 1,2058 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* 220, 171). Siedep.: 117,1°; spec. Gew. = 1,0126 bei 117°/4° (R. SCHIFF, *B.* 14, 2766). Spec. Gew. = 1,0747 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 649.

3. Aktives Amylbromid. *Bildung.* Aus aktivem Amylalkohol, Phosphor und Brom (LE BEL, *Bl.* 25, 545; vrgl. CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 471).

Siedep.: 117—120°; spec. Gew. = 1,225 bei 15° (L.).

4. Methylpropylcarbinolbromid $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus (s-)Methyläthyläthylen und HBr (WÜRTZ, *A.* 125, 118). Durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244). — Siedep.: 113°.

5. Methylisopropylcarbinolbromid $(CH_3)_2.CH.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus Isopropyläthylen $(CH_3)_2.CH.CH:CH_2$ und HBr (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357).

Siedep.: 114—116°.

6. Dimethyläthylcarbinolbromid $CH_3.CH_2.CBr.(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HBr (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 337). — Siedep.: 108—109°.

Dibrompentane $C_5H_{10}Br_2$. 1. s-Methyläthyläthylenbromid $CH_3.CHBr.CHBr.C_2H_5$. *Bildung.* Aus s-Methyläthyläthylen und Brom (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 307).

Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,7087 bei 0°, = 1,6868 bei 14°/0°.

2. Trimethyläthylenbromid $(CH_3)_2.CBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus Trimethyläthylen und Brom (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 458; BAUER, *Bl.* 2 [1860], 149).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 170—175° (B.). Zerfällt beim Erhitzen mit 15 bis 20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° glatt in $PbBr_2$ und Methylisopropylketon, infolge der leichten Zersetzung des zunächst gebildeten Amylenglykols (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215).

Das Bromid des Fuselölamylens (Trimethyläthylen?) siedet bei 170—180° unter geringer Zersetzung. Es zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromamylen C_5H_9Br, das bei 100—110° siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisirten Körpern $C_5H_9BrCl_2$ und $C_5H_9Br_3$ verbindet (BAUER, *A.* 120, 167). — Alkoholisches Kali bildet mit C_5H_9Br bei 150° Aethylvaleryläther $C_5H_9.OC_2H_5$ (ELTEKOW). Schüttelt man Bromamylen mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und destillirt das Produkt, so entsteht Diäthylketon $(C_2H_5)_2.CO$ (?). Amylenbromid zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser in HBr und Methylisopropylketon $C_5H_{10}O$. Silberacetat wirkt auf $C_5H_9Br_3$ ein und erzeugt den Essigester des Bromamylenglykols $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ (BAUER, *J.* 1861, 664). — Mit alkoholischem Kali erhält man aus dem Bromid des Bromamylens $C_5H_9Br_3$, Dibromamylen $C_5H_8Br_2$ und Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (REBOUL, *A.* 133, 84).

4. Isoamylidenbromid (Isobutyldibrommethan) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 406).

Siedep.: 170—180°. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali Bromamylen $(CH_3)_2.CH.CH:CHBr$ (Siedep.: 110—111°). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in Isopropylacetylen C_5H_8 über.

5. Methylpropyldibrommethan $CH_3.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Methylpropylketon und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen $CH_2:CBr.CH_2.CH_2.CH_3$ (Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°).

6. Valerylendihydrobromid s. Valerylen C_5H_8 S. 160.

Tribrompentane $C_5H_9Br_3$. 1. Siehe Fuselölamylenbromid $C_5H_{10}Br_2$ (oben).
2. Siehe Valerylen C_5H_8 S. 160.

Tetrabrompentane $C_5H_8Br_4$. 1. Siehe Tetrabromide des Valerylens, Propylacetylens, Isopropylacetylens.
2. Siehe Isopren s. S. 160.
3. Piperylentetrabromid s. S. 160.

Pentabrompentan $C_5H_7Br_5$. S. Derivate des Valerylens.

Hexabrompentan $C_5H_6Br_6$. S. Derivate des Valerylens.

Chlordibrompentan $C_5H_9ClBr_2$. S. Isopren C_5H_8. S. 160.

Dichlordibrompentane $C_5H_8Cl_2Br_2$. 1. Methylchlordibrompropyl-Carbinolchlorid $CH_3.CHBr.CClBr.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylchlorallylcarbinolchlorid $C_3H_4Cl.CHCl.CH_3$ und Brom (GARZAROLLI, *A.* 223, 161). Schweres Oel. Riecht nach Terpentin. Siedep.: 140—145° bei 31 mm.
2. Dichloramylenbromid s. Dichloramylen $C_5H_8Cl_2$. S. 185.

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexylbromide $C_6H_{13}Br$. 1. Normales $CH_3(CH_2)_4.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normalhexylalkohol und HBr (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). — Siedep.: 155,5° (kor.) bei 743,8 mm; spec. Gew. = 1,1935 bei 0°; = 1,1725 bei 20°; = 1,1561 bei 40°.

2. Methylpropylcarbin-Carbinolbromid $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br$. *Darstellung.* Aus dem Alkohol $C_6H_{14}O$ mit HBr (bei 0° gesättigt) bei 100—150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33). — Siedep.: 142—145° (kor.) bei 748,3 mm. Liefert beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 150° viel Hexylen.

3. Sekundäres Hexylbromid $C_4H_9.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). — Siedep.: 143—145°.

Dibromhexane $C_6H_{12}Br_2$. 1. β-Hexylenbromid $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Hexylen und Brom (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 141).

Siedep.: 195—197° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei 0°, = 1,5809 bei 19°/0° (HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 69). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Bromhexylen $C_6H_{11}Br$. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (43,5 g H_2SO_4 und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (HECHT, *B.* 11, 1423); beim Kochen mit Chromsäuregemisch: CO_2, Essigsäure, Buttersäure und $C_6H_{11}Br_3$.

2. Tetramethyläthylenbromid $(CH_3)_2.CBr.CBr(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Tetramethyläthylen und Brom (PAWLOW, *A.* 196, 124).

Lange Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° (ETEKOW); 169—170° (KASCHIRSKY, Ж. 13, 84). Zerfällt beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° in $PbBr_2$ und Pinakolin $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ (ELTEKOW, Ж. 10, 220).

3. Pseudobutyläthylenbromid $(CH_3)_3.C.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Pseudobutyläthylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). Krystallisirt.

4. Hexylidenbromid. *Bildung.* Durch Behandeln von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293).

Siedep.: 210—212°.

Tribromhexan $C_6H_{11}Br_3$. S. Bromhexylen $C_6H_{11}Br$ (S. 206).

Tetrabromhexane $C_6H_{10}Br_4$. 1. Diallyltetrabromid $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Diallyl und Brom (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589).

Campherartig riechende, vierseitige Säulen. Schmelzp.: 63°. Giebt bei der Destillation mit überschüssigem, festen Kali Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ und dann Dipropargyl C_6H_6.

2. Aus Jodhexylen $C_6H_{11}J$ (aus Pinakonhydrat) und Brom (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Krystalle: Schmelzp.: 142°.

3. Hexoylentetrabromid. *Bildung.* Aus Mannithexoylen C_6H_{10} und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054).

4. Hexoylentetrabromid. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Bogheadkohle) und Brom (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250).

Nadeln; Schmelzp.: 112°; Siedep.: 318° (kor.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

5. Aus dem Hexin C_6H_{10} aus Dimethylallylcarbinolchlorid s. S. 161.

Hexabromhexane $C_6H_8Br_6$. 1. Dibromdiallylbromid $(C_3H_4Br)_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ (Siedep.: 210°) und Brom (HENRY, *B.* 7, 23).

Blättchen; Schmelzp.: 76—77°.

2. $C_6H_8Br_6$. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878). — Sehr dickes Oel.

3. Aus sekundärem Hexyljodid. *Bildung.* Entsteht, neben $C_6H_6Br_8$ und $C_6H_4Br_{..}$, beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2250).

Nadeln. Schmelzp.: 152°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

4. Aus Hexan und Brom s. S. 132.

Oktobromhexane $C_6H_6Br_8$. 1. Dipropargyloktobromid s. Dipropargyl C_6H_6 S. 167.

2. Aus sekundärem Hexyljodid. *Bildung.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und Brom bei 130° (MERZ, WEITH, 11, 2250). — Säulen, zu Drusen vereinigt. Schmelzp.: 135°. Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

3. Bei anhaltendem Bromiren von Hexan (WAHL, *B.* 10, 1234).

Chlortetrabromhexan $C_6H_9ClBr_4$. *Bildung.* Aus Chlordiallyl und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

Hexenylchloriddibromid $C_6H_{11}ClBr_2$ s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptylbromide $C_7H_{15}Br$. 1. Normalheptylbromid $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normalheptylalkohol und HBr (CROSS, *A.* 189, 3).

Siedep.: 178,5° bei 750,6 mm. Spec. Gew. = 1,133 bei 16°.

2. Sekundäres (Methylnormalamylcarbinolbromid) $C_5H_{11}.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Normalheptan (aus Petroleum?) (VENABLE, *B.* 13, 1650, SCHORLEMMER, *A.* 188, 253) oder von Heptan (aus dem Safte von Pinus Sabiniana dargestellt) mit Brom bei Siedehitze. Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 165 bis 167°; spec. Gew. = 1,422 bei 17,5 (V.). Zerfällt mit Natriumalkoholat in HBr und Heptylen.

3. Tertiäres $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.Br$. *Bildung.* Aus dem Alkohol $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.OH$ und PBr_3 (KASCHIRSKY, Ж. 13, 87).

Fest. Schmelzp.: 150°. Löslich in Alkohol und viel leichter in Aether.

Heptylenbromide $C_7H_{14}Br_2$. 1. Aus Heptylen (aus Paraffin) und Brom (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 12). — Spec. Gew. = 1,5146 bei 18,5°. Zersetzt sich bei 150°.

2. Aus Heptylen (durch Zerlegen von Heptylbromid, aus dem Heptan des Oeles von Pinus sabiniana gewonnen, mit KHO bereitet) (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 22). — Flüssig. Siedep.: 209—211°. Liefert mit alkoholischem Kali bei 156—158° siedendes Bromheptylen $C_7H_{13}Br$ (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 255).

3. Oenanthylidenbromid $CH_3.(CH_2)_5.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und PCl_3Br_2 (BRUYLANTS, *B.* 8, 409).
Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in Bromheptylen $C_7H_{13}Br$ (Siedep.: 165°) und C_7H_{12} (Siedep.: 100°, fällt ammoniakalische Silberlösung) über.

Hexabromheptan (Heptonbromid) $C_7H_{10}Br_6$. *Bildung.* Aus Hepton C_7H_{10} und Brom (M. SAYTZEW, *A*, 185, 144). — Oelig.

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Oktylbromide $C_8H_{17}Br$. 1. Normaloktylbromid $CH_3(CH_2)_6.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Normaloktylalkohol, Brom und Phosphor (ZINCKE, *A.* 152, 5).
Flüssig. Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,116 bei 16°.
2. Sekundäres $C_6H_{13}.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, *A. ch.* [3] 44, 130).
Darstellung. Man sättigt wiederholt sekundären Oktylalkohol bei 0° mit Bromwasserstoffgas und erhitzt das Gemenge einige Stunden lang auf 100° (ALECHIN, *Ж.* 15, 175).
Siedep.: 191° (CHAPMAN, *J.* 1865, 514), Siedep.: 187,5—188,5° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0989 bei 22° (LACHOWICZ, *A.* 220, 185).

Oktylenbromid $C_8H_{16}Br_2$. *Bildung.* Aus Oktylen aus Ricinusöl (RUBIEN, *A.* 142, 297) oder Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 14) und Brom.
Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert es Bromoktylen $C_8H_{15}Br$ (Siedep.: 185°) und C_8H_{14} (Siedep.: 133—134°).
Bromoktylen $C_8H_{15}Br$ verbindet sich mit Brom zu öligem **Tribromoktan** $C_8H_{15}Br_3$ und im Sonnenlichte zu **Tetrabromoktan** $C_8H_{14}Br_4$ (RUBIEN).

Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}Br_4$. *Bildung.* Aus Capryliden C_8H_{14} (aus Bromoktylen) und Brom (RUBIEN, *A.* 142, 299).
Nicht destillirbares Oel. Schwer löslich in Weingeist.

9. Derivat der Nonane C_9H_{20}.

Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ (Siedep.: 208—212°) (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 18).

10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$.

Dibromdekane $C_{10}H_{20}Br_2$. 1. Dekylenbromid. *Bildung.* Aus Petroleumdekylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromdekylen $C_{10}H_{19}Br$ (Siedep.: 215°) und HBr.
2. Diamylenbromid. *Bildung.* Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, *J.* 1861, 661; *A.* 135, 344). — Nicht flüchtiges Oel. Giebt mit alkoholischem Kali Rutylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 150°).

Tribromdekan (Bromdiamylenbromid) $C_{10}H_{19}Br_3$. *Bildung.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, *Z.* 1868, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100°.

Tetrabromdekan $C_{10}H_{18}Br_4$. 1. Dekenylentetrabromid. *Bildung.* Aus Dekenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249). — Nicht flüchtiges Oel.
2. Menthentetrabromid. *Bildung.* Aus Menthen $C_{10}H_{18}$ (aus Pfefferminzcampher) und Brom (WRIGHT, *Bl.* 26, 86). — Oel, geht durch Destillation und durch Behandeln mit Brom in Cymol $C_{10}H_{14}$ über.
3. Aus Dekin (aus Allyldipropylcarbinol) s. S. 163.

11. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$.

Methylnonylcarbinolbromid $C_{11}H_{23}Br = C_9H_{19}.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Alkohol $C_9H_{19}.CH(OH).CH_3$, Brom und Phosphor (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).
Zerfällt bei der Destillation in HBr und Undekatylen $C_{11}H_{22}$.

12. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$.

Dodekylenbromid $C_{12}H_{24}.Br_2$. *Bildung.* Aus Dodekylen $C_{12}H_{24}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1371). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 15°.

13. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$.

Tetradekylenbromid $C_{14}H_{28}.Br_2$. *Bildung.* Aus Tetradekylen $C_{14}H_{28}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1372). — Schmelzp.: 0°.

14. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{32}$.
Triamylenbromid $C_{15}H_{30}Br_2$ s. Triamylen $C_{15}H_{30}$ S. 153.

15. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$.
Cetylbromid $C_{16}H_{33}Br$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol und Bromphosphor. Schmelzp.: 15° (FRIDAU, *A.* 83, 15).

Cetenbromid $C_{16}H_{32}.Br_2$. *Bildung.* Aus Ceten $C_{16}H_{32}$ und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1373). — Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 13,5°.

16. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{38}$.
Oktadekylenbromid $C_{18}H_{36}Br_2$. *Bildung.* Aus Oktadekylen und Brom (KRAFFT, *B.* 17, 1373). — Silberglänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 24°. Schwer löslich in Weingeist.

2. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

Die Bildung und das Verhalten dieser Körper ist genau ebenso wie bei den analogen Chlorderivaten.

1. Derivate des Aethylens C_2H_4.
Bromäthylen (Vinylbromid, Bromaldehyden) $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid (REGNAULT, *A.* 15, 63) oder Aethylidenbromid (BEILSTEIN, *J.* 1861, 609) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen und HBr (REBOUL, *J.* 1872, 304).

Darstellung. 16 Thle. KHO werden in 80 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 46 Thle. Aethylenbromid auf einmal zugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 109). — Man übergiefst Aethylenbromid mit wässeriger Kalilauge, lässt Alkohol zutropfen bis zum Verschwinden der beiden Schichten und erwärmt dann auf 40—50° (SEMENOW, *J.* 1864, 480).

Flüssig. Siedep.: 16° bei 750 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 141; vrgl. LWOW, *B.* 11, 1259). Spec. Gew. = 1,5286 bei 11°/4°; = 1,5167 bei 14°/4° (ANSCHÜTZ). Zerfällt mit Natriumisoamylat $C_5H_{11}.ONa$ bei 100° in HBr und Acetylen (SAWITSCH, *A.* 119, 185); ebenso, wenn seine Dämpfe durch heifses, alkoholisches Kali streichen (MIASNIKOW, *A.* 118, 330). Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht vielleicht Vinylacetat $C_2H_3O_2.C_2H_3$ (MIASNIKOW, *A.* 115, 329). Quecksilberacetat erzeugt, bei 100°, Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1867, 675), offenbar infolge zunächst gebildeten Acetylens. AgCy oder KCy sind ohne Wirkung (BAUMANN, *A.* 163, 311). Silberacetat ist bei 100° ohne Wirkung. Beim Erhitzen von Bromäthylen für sich oder mit Wasser auf 160° entstehen Kondensationsprodukte; beim Erhitzen mit Wasser und PbO oder mit Wasser und Kaliumacetat tritt Spaltung in HBr und Acetylen ein (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1534). Chromsäure wirkt nur schwer auf C_2H_3Br ein und erzeugt wenig Oxalsäure; leichter reagirt angesäuerte Chamäleonlösung und liefert Ameisensäure, aber keine Essigsäure (K.).

Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen zu Aethylidenchlorobromid $CH_3.CHBrCl$; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Aethylenbromid. Wird die Bromwasserstoffsäure aber vorher mit ⅓ Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Aethylidenbromid. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit C_2H_3Br in der Kälte zu Aethylidenbromojodid $CH_3.CHBrJ$ (REBOUL); bei 100° entstehen daneben Aethylenbromojodid $CH_2Br.CH_2J$, Aethylidenjodid u. a. K. (GAGARIN, *Ж.* 6, 204). — C_2H_3Br wird leicht von koncentrirter Schwefelsäure absorbirt. Die Lösung giebt beim Destilliren mit Wasser Crotonaldehyd (ZEISEL, *A.* 191, 370). $2C_2H_3Br + H_2O = C_4H_6O + 2HBr$. — Eine wässerige Lösung von BrOH erzeugt mit Bromäthylen, bei 0°, gebromtes Aethylenbromid $C_2H_3Br.Br_2$, Dibromhydrin des Glykols $C_2H_4Br_2O$ und den Körper $C_2H_7BrO_3 = CH_2Br.CH(OH)_2.H_2O$ (?). Dieser Körper krystallisirt, schmilzt bei 40—45° und siedet bei 89—91°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (DEMOLE, *B.* 9, 49).

Bromäthylen wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation um, die fest, amorph ist und sich in H_2O, Alkohol oder Aether nicht löst (vrgl. LWOW, *B.* 11, 1258). Spec. Gew. = 2,075. Zersetzt sich bei 125—130°. Siedende, alkoholische Kalilauge ist ohne Wirkung. Durch eine Spur Jod wird die Polymerisation verhindert.

Verbindung $C_2H_3Br.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 31).

Dibromäthylene $C_2H_2Br_2$. 1. Unsymmetrisches (Acetylidenbromid) α-$CH_2:CBr_2$. *Bildung.* Aus Bromäthylenbromid und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 122, 183; REBOUL, *A.* 124, 270; FONTAINE, *A.* 156, 260), oder Natriumalkoholat (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). Beim Schütteln einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von Dibromäthylen-

bromid $CBr_3.CH_2Br$ mit Zink (SABANEJEW, *A.* 216, 255). Aus β-Chloräthylidenbromid $CH_2Cl.CHBr_2$ und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 262). — *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol. Bromäthylenbromid $C_2H_3Br_3$, 2 Mol. Kaliumacetat, 1/2 Mol. Potasche und überschüssigem Alkohol (spec. Gew. = 0,825) (DEMOLE, *Bl.* 29, 205).

Siedep.: 91° (TAWILDAROW); 91—92° bei 754 mm; spec. Gew. = 2,1780 bei 20,6°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 142). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$ (DEMOLE, *B.* 11, 316). In höherer Temperatur geht Dibromäthylen, an der Luft, leichter in Bromacetylbromid über, bei niederer Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von $C_2H_2Br_2$ in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lösung fast nur Bromessigester erzeugt (DEMOLE, *B.* 11, 1307). Dibromäthylen verbindet sich mit unterbromiger Säure zu Bromacetylbromid und dem gebromten Keton $C_4H_2Br_6O$. Wandelt sich leicht in eine polymere Modifikation um, die fest ist und sich nicht in H_2O, Alkohol oder Aether löst; spec. Gew. = 3,053 bei 14,5° (SAWITSCH, *J.* 1860, 431). Sauerstoff bei 40° in Dibromäthylen geleitet, erzeugt ein Gas, das mit Brom a-Dibromäthylenbromid $CH_2Br.CBr_3$ liefert; daneben entstehen Bromessigsäure, Bromacetylbromid, HBr und polymeres, festes Dibromäthylen und ein polymeres, flüssiges Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ (Siedep.: 220—230°) (DEMOLE, *Bl.* 34, 204). Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyläthylen $CH_2:C(C_6H_5)_2$.

2. Symmetrisches (Acetylendibromid) CHBr:CHBr. *Bildung.* Brom wird zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefügt (SABANEJEW, *A.* 178, 116). Durch Reduktion von Acetylentetrabromid mit Zink (SABANEJEW, *A.* 216, 252).

Darstellung. Man übergiefst überschüssiges Zink mit 2 Thln. Acetylentetrabromid und lässt, unter guter Kühlung, 1 Thl. Alkohol zutröpfeln. Sobald das Gemisch sich beim Umschütteln nicht mehr erwärmt, giefst man die Flüssigkeit ab, fällt mit Wasser und etwas H_2SO_4 und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Man destillirt so lange, bis Oel und Wasser zu gleichen Theilen übergehen; zuletzt geht Acetylentetrabromid über (SABANEJEW).

Flüssig. Siedep.: 108—110°; spec. Gew. = 2,271 bei 0°; = 2,223 bei 19° (S.). Siedep.: 110° bei 753,6 mm; spec. Gew. = 2,2714 bei 17,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 141). Siedep.: 109,4° (reduc.); spec. Gew. = 2,2983 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 99103.t + 0,0_5 17519.t^2 + 0,0_8 11776.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 72). Spec. Gew. = 2,268 bei 0° (PLIMPTON, *B.* 14, 1812). Entwickelt mit alkoholischem Kali gebromtes Acetylen C_2HBr; polymerisirt sich nicht (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2075). Beim Erhitzen von Acetylendibromid mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin auf 110—120° entstehen Dimethylamin, Tetramethyliumbromid u. a. Körper. Ebenso entstehen mit Triäthylamin Teträthyliumbromid und Diäthylamin (PLIMPTON). Liefert mit Benzol und $AlBr_3$ Dibenzyl $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Wird durch Erhitzen mit 40—50 Vol. Wasser auf 200—220° wenig zersetzt unter Bildung von Bromacetylen. Dieselbe Spaltung erfolgt vollständig durch Kochen mit Potaschelösung (1 Thl. K_2CO_3, 7 Thle. Wasser) oder mit wässeriger Cyankaliumlösung. Mit alkoholischem Cyankalium entstehen Bromacetylen und das Nitril einer Säure $C_4H_6O_5$. Mit Kaliumacetat wird Bromvinylacetat $C_2H_2Br.C_2H_3O_2$ gebildet und mit Phenolkalium Bromvinylphenyläther $C_2H_2BrO.C_6H_5$. Mit Silberacetat bildet Acetylendibromid ein Additionsprodukt $C_2H_2Br_2.2Ag.C_2H_3O_2$ (?), das bei längerem Kochen mit Wasser in seine Bestandtheile zerfällt, mit HCl aber reichlich Acetylen entwickelt (SABANEJEW).

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bromäthylenbromid beobachtete TAWILDAROW (*A.* 176, 22) die Bildung zweier isomerer Dibromäthylene, von denen das eine bei 91°, und das andere bei 157° siedete, ein spec. Gew. = 2,120 bei 17° und eine Dampfdichte bei 184° = 6,97 (statt 6,44) besafs.

Tribromäthylen C_2HBr_3 = $CHBr:CBr_2$. *Bildung.* Aus Dibromäthylenbromid $CH_2Br.CBr_3$ und alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 125). Aus Acetylentetrabromid: bei der Destillation, durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 180°, oder bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Aetzkali (SABANEJEW, *A.* 178, 122). Durch Kochen eines Gemenges von Dibromäthylenbromid, Kaliumacetat, Potasche und Alkohol (DEMOLE, *Bl.* 29, 207). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von (1 Mol.) Acetylentetrabromid, das in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst ist, mit (etwas mehr als 2 Mol.) Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat 24 Stunden lang am Kühler (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 280).

Flüssig. Siedep.: 163—164°; spec. Gew. = 2,708 bei 20,5° (S., D.). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zink und Alkohol in HBr, Acetylen und Bromacetylen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Phenolkalium C_6H_5OK Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2.OC_6H_5$, während bei 160° Phenoxylessigsäure

$C_6H_5O.CH_2.CO_2H$ entsteht. Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Dibromacetylbromid $CHBr_2.COBr$ (DEMOLE). Geht an der Luft in Pentabromäthan C_2HBr_5 über.

Ein polymeres Tribromäthylen entsteht in geringer Menge beim Zusammentreffen von Brom und Acetylen, wenn sich das Brom erwärmt. Es verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen und kann dadurch von Acetylentetrabromid getrennt werden (SABANEJEW, *A.* 178, 114).

Tafeln; Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in Alkohol, mehr in Aether (SABANEJEW).

Beim Behandeln von Acetylensilber, unter Wasser, mit Brom erhielt BEREND (*A.* 135, 262) nur mit Wasserdämpfen flüchtiges, flüssiges Tribromäthylen.

Perbromäthylen $C_2Br_4 = CBr_2:CBr_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol oder Aether (LÖWIG, *P.* 16, 397). Beim Behandeln von Pentabromäthan C_2HBr_5 mit alkoholischem Kali (LENNOX, *A.* 122, 126). Beim Erhitzen von Aethyljodid mit Brom oder von Aethylenbromid mit jodhaltigem Brom auf 250°; daneben entsteht etwas C_2Br_6 (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2238).

Tafeln; Schmelzp.: 53° (M., W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei mehreren Reaktionen wurden krystallisirte Bromide erhalten, die man für Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$ hielt, welche offenbar aber Tetrabromäthylen C_2Br_4 waren. So zersetzte BEREND (*A.* 135, 262) unter Wasser befindliches Acetylensilber mit Brom und erhielt bei der darauf folgenden Destillation neben öligem C_2HBr_3, Krystalle, die bei 42° schmolzen. — BOURGOIN (*J.* 1873, 314 und *B.* 7, 1644) erhielt durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf 190° ein in langen Nadeln krystallisirendes Bromid, das bei 51,5° schmolz und bei 206° siedete. Endlich beobachtete KESSEL (*B.* 10, 1669) beim Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, die Bildung eines Bromids, das aus Aetheralkohol in Schuppen krystallisirte, bei 52° schmolz und bei 220° siedete.

Die Chlorobromide des Aethylens verlieren beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Haloïde. Befinden sich Bromatome an beiden Kohlenstoffatomen, so nimmt das Zink nur Brom fort, sind aber Bromatome an ein Kohlenstoffatom gebunden, so nimmt das Zink Chlor und Brom auf.

Chlorbromäthylen C_2H_2ClBr. 1. Symmetrisches (Acetylenchlorobromid) $C_2H_2ClBr = CHCl:CHBr$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (18 g) Brom zu, unter Wasser befindlichem, Acetylenchlorojodid (20 g) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 393). Beim Behandeln von Acetylendichlorodibromid $CHCl_2.CHBr_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink (SABANEJEW, *A.* 218, 259).

Flüssig. Siedep.: 81—82°; spec. Gew. = 1,8157 bei 0° (P.). Siedep.: 80—83°; spec. Gew. = 1,7787 bei 0°; = 1,7467 bei 20° (S.). Polymerisirt sich nicht beim Stehen.

2. Unsymmetrisches α-$CH_2:CBrCl$. *Bildung.* Aus Chloräthylenbromid $CH_2Br.CHClBr$ und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304). Aus $CH_3.CBr_2Cl$ oder $CH_2Br.CHBrCl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). Aus rohem Chlorbromjodäthan (aus Bromäthylen und Chlorjod gebildet) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 263).

Siedep.: 62—63° bei 750 mm (D.); 55—58° (M.). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von $CH_2Cl.COBr$ und $CH_2Br.COCl$ (D., D.). Wandelt sich rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

Chlordibromäthylen $C_2HClBr_2 = CHBr:CBrCl$. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBr_2Cl$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 207). Beim Kochen von Chlortribrompropionsäure mit Barytwasser (MABERY, *Am.* 5, 255). $C_3H_2ClBr_3O_2 = C_2HClBr_2 + HBr + CO_2$.

Siedep.: 141—142° bei 734 mm; spec. Gew. = 2,275 bei 16°.

Chlortribromäthylen C_2ClBr_3. *Bildung.* Aus C_2HClBr_4 (DENZEL, *B.* 12, 2208). Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

Dichlorbromäthylen $C_2HCl_2Br = CHBr:CCl_2$. *Bildung.* Aus $CH_2Br.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208).

Siedep.: 114—116° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,906 bei 16°.

Dichlordibromäthylen $C_2Cl_2Br_2 = CCl_2:CBr_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorbromkohlenstoff $CCl_3.CClBr_2$ mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* 24, 116). Aus Dichlortribromäthan $CHBr_2.CBrCl_2$ und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208).

Flüssig. Siedep.: 194 (?). Erstarrt unter 0° krystallinisch. Verbindet sich mit Chlor zu $CCl_3.CBr_2Cl$.

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Monobrompropylene C_3H_5Br. 1. α-Brompropylen $CH_3.CH_2:CHBr$. *Bildung.*

Entsteht, neben β-C_3H_5Br, beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 479).

Darstellung. Man behandelt das Gemenge, von α- und β-C_3H_5Br mit sehr koncentrirter HBr 5—6 Tage lang in der Kälte. Das meiste α-C_3H_5Br bleibt unverbunden. Von den gebildeten Bromiden $C_3H_6Br_2$ wird das bei 115—135° siedende, zum gröfsten Theil aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und $CH_3.CH_2.CHBr_2$ zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL).

Siedep.: 59,5—60° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als β-C_3H_5Br. Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylidenbromid. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°). Giebt mit alkoholischem Kali Allylen; ebenso beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 408).

2. β-Brompropylen (Bromwasserstoffallylen) $CH_3.CBr:CH_2$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali (REYNOLDS, *A.* 77, 122), neben α-C_3H_5Br (REBOUL). Aus Bromacetol $CH_3.CBr_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und koncentrirter HBr (REBOUL). — *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL).

Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20°; = 1,39 bei 9°. Verbindet sich auch in der Kälte leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 200—201°). Verhält sich gegen alkoholisches Kali und essigsaures Quecksilberoxyd wie β-Chlorpropylen. Liefert beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° Allylen (REBOUL, *J.* 1881, 408).

3. γ-Brompropylen (Allylbromid) $CH_2:CH.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und PBr_3 (TOLLENS, *A.* 156, 152).

Darstellung. Man übergiefst KBr mit H_2SO_4, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und lässt Allylalkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* 30, 98).

Siedep.: 70—71° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 1,461 bei 0°, = 1,436 bei 15° (T.). Siedep.: 70° bei 749,7 mm; spec. Gew. = 1,4624 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 660. Siedep.: 70—71°; spec. Gew. = 1,4336 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 144. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und Trimethylenbromid; mit ClHO zu $C_3H_5ClBr.OH$; mit Brom zu Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$; mit ClJ zu C_3H_5ClBrJ.

Dibrompropylene $C_3H_4Br_2$. 1. α-Epidibromhydrin (α-Bromallylbromid) $CH_2:CBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ und festem Kali, neben β-Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154, 371), Propargylbromid C_3H_3Br und etwas Dipropargyl C_6H_6 (HENRY, *B.* 14, 404). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht nur α-$C_3H_4Br_2$ (TOLLENS, *A.* 156, 168). — Siedep.: 140—143°. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 130° α-Bromallylalkohol $C_3H_4Br.OH$.

2. β-Epidibromhydrin (β-Bromallylbromid) CHBr:CH.CHBr. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230).

Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 2,06 bei 11°. Beim Behandeln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des β-Bromallylalkohols.

3. Allylendibromid $CH_3.CBr:CHBr$. *Bildung.* Aus a-Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 126). Aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110—120° (LINNEMANN, *A.* 136, 56).

Siedep.: 132° (O.); 127—131° (L.); spec. Gew. = 2,05 bei 0°; = 1,98 bei 15°. Entwickelt mit Natrium a-Allylen.

Tribrompropylene $C_3H_3Br_3$. 1. $\alpha\alpha\beta$-Tribrompropylen $CH_3.CBr:CBr_2$ (?). Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliumacetat (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719) oder Natronlauge (PINNER, *A.* 179, 59).

Siedet unzersetzt bei 183—185° (O.); bei 190—195° (P.). Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem $C_3H_3Br_5$.

Aus Allylensilber und Brom erhielt LIEBERMANN (*A.* 135, 276) ein Bromid $C_3H_3Br_3$, das bei der Destillation in HBr und $C_3H_4Br_2$ zerfiel. Es war offenbar $C_3H_5Br_3$ und nicht $C_3H_3Br_3$.

2. Propargyltribromid ($\alpha\beta\gamma$-Tribrompropylen) $CHBr:CBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Propargylbromid C_3H_3Br und Brom (HENRY, *B.* 7, 761).

Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53 bei 10°.

Pentabrompropylen C_3HBr_5. *Bildung.* Aus Allylbromid und jodhaltigem Brom bei 210° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2243).

Oel; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280—300°: CBr_4, C_2Br_4, C_2Br_6.

Chlorbrompropylene C_3H_4ClBr. 1. $CH_3.CCl:CHBr$ (?). *Bildung.* Aus β-Chlorpropylenbromid $CH_3.CClBr.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *A.* 112, 237).
Siedep.: 105°.

2. Chlorbromglycid (α-Bromallylchlorid) $CH_2:CBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus γ-Chlorpropylenbromid $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$ und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 374). Aus β-Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453).
Siedep.: 126—127°: spec. Gew. = 1,69 bei 14° (R.). Siedep.: 120° (H.).

3. β-Bromallylchlorid $CHBr:CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus β-Bromallylalkohol und PCl_5 (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,63 bei 11°.

4. α-Chlorallylbromid $CH_2:CCl.CH_2Br$. *Bildung.* Aus α-Chlorallylalkohol und PBr_3 (HENRY, *Bl.* 39, 526). — Siedep.: 121°.

Dichlorbrompropylen $C_3H_3Cl_2Br = CH_3.CCl:CClBr$ (?). *Bildung.* Aus Allylendichlorobromid und alkoholischem Kali (PINNER, *A.* 179, 45).
Flüssig. Siedep.: 143°. Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem $C_3H_3Cl_2Br_3$ (Schmelzp.: 207°).

3. Derivate der Butylene C_4H_8.

Brombutylene C_4H_7Br. 1. Isocrotylbromid $(CH_3)_2C:CHBr$. *Bildung.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524).
Flüssig. Siedep.: 91°. Wird von höchst koncentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt, entsteht Aethylisocrotyläther $C_4H_7.O.C_2H_5$. Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

2. Brombutylen. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrommethyläthylessigsäure $C_5H_8Br_2O_2$ mit Wasser oder Sodalösung (JAFFÉ, *A.* 135, 300; PAGENSTECHER, *A.* 195, 126). — Flüssig. Siedep.: 86—88° (i. D.). Färbt sich beim Stehen sehr bald gelb.

3. Brombutylen. *Bildung.* Aus Butylenbromid (aus Fuselöl bereitet) und alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 127, 93).
Siedep.: 82—92°. Verbindet sich mit Brom zu Brombutylenbromid $C_4H_7Br_3$, eine bei 208—215° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche durch alkoholisches Kali in HBr und Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ gespalten wird. Dieses Dibrombutylen $C_4H_6Br_2$ siedet bei 140—150° und verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Dibrombutylenbromid $C_4H_6Br_4$, das sich bei 200° zersetzt, ohne zu schmelzen.

4. Brombutylen (aus Angelikasäure). *Bildung.* Beim Kochen von dibromvaleriansaurem Kalium (aus Angelikasäure und Brom erhalten) mit Wasser (JAFFÉ, *A.* 135, 300). $C_5H_7Br_2O_2K = C_4H_7Br + CO_2 + KBr$.
Flüssig; siedet bei 97° unter theilweiser Zersetzung.

Dibrombutylene $C_4H_6Br_2$. 1. Crotonylenbromid *Bildung.* Aus Crotonylen C_4H_6 und Brom (CAVENTOU, *A.* 127, 349). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 148 bis 158°. Verbindet sich sehr langsam mit Brom.
2. Dibrombutylen. Siehe Brombutylen Nr. 3 (Siedep.: 82—92°).

Hexabrombutylen $C_4H_2Br_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexabrombutan $C_4H_4Br_6$ mit jodhaltigem Brom auf 320—340° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245).
Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

4. Derivate der Amylene C_5H_{10}.

Bromamylen C_5H_9Br. Durch Behandeln der isomeren Amylenbromide mit alkoholischem Kali entstehen verschiedene Bromamylene (s. S. 197).
1. Aus Fuselölamylen. Siedep.: 100—110°.
2. Aus Isovaleraldehyd. Siedep.: 110—111°.
3. Bromamylen $CH_2:CBr.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylpropylketon. Siedep.: 122—123°, spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°.
4. Aus Dibromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{10}Br_2O_2$ mit Sodalösung, in der Kälte. (FITTIG, *A.* 200, 36). $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_5H_9Br + CO_2 + HBr$. — Siedep.: 110—112°.
5. Valerylenhydrobromid s. Valerylen C_5H_8 S. 160.
6. Isoprenhydrobromid s. Isopren C_5H_8 S. 160.

Dibromamylene $C_5H_8Br_2$. 1. Propylacetylendibromid s. Propylacetylen C_5H_8 S. 159.
2. Isopropylacetylendibromid s. Isopropylacetylen C_5H_8 S. 159.
3. Valerylendibromid s. Valerylen C_5H_8 S. 160.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Bromhexylene $C_6H_{11}Br$. 1. Aus *β*-Hexylenbromid. $CH_3.(CH_2)_3.CBr:CH_2$. (?) *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Hexylenbromid mit alkoholischem Kali (CAVENTOU, *A.* 135, 126; REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 247; HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 70).

Siedep.: 138—141° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 1,2205 bei 0°; 1,2025 bei 15°/0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° in Hexoylen C_6H_{10} über. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1424). Verbindet sich mit Brom zu Bromhexylenbromid $C_6H_{11}Br_3$, das im Vakuum bei 125—135° siedet (CAVENTOU; REBOUL, TRUCHOT).

2. Hexenylbromid s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

Dibromhexylen $C_6H_{10}Br_2$. Hexoylenbromid. *Bildung.* Aus Hexoylen C_6H_{10} (aus Mannithexylen) und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054).

Flüssig; spec. Gew. = 1,6977 bei 0°; = 1,5543 bei 100°. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen.

Tetrabromhexylen $C_6H_8Br_4$. Diallylentetrabromid. *Bildung.* Aus Diallylen C_6H_8 und Brom (HENRY, *J.* 1878, 380).

Oktobromhexylene $C_6H_4Br_8$. 1. Aus Hexyljodid. *Bildung.* Entsteht, neben $C_6H_5Br_6$ und $C_6H_6Br_8$, beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem Brom auf 120—130° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2249).

Rhomboëder. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heifsem Benzol.

2. Aus Hexan. Siehe Hexan S. 132.

6. Derivate der Heptylene C_7H_{14}.

Bromheptylen $C_7H_{13}Br$. 1. Aus Oenanthylidenbromid $C_7H_{14}Br_2$ (S. 200). — Siedep.: 165°.

2. Aus Heptylenbromid (S. 199). — Siedep.: 156—158°.

7. Derivate der Oktylene C_8H_{16}.

Bromoktylen $C_8H_{15}Br$ s. Oktylenbromid $C_8H_{16}Br_2$ S. 200.

Dibromoktylene $C_8H_{14}.Br_2$. 1. Conylenbromid. *Bildung.* Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, *A.* 123, 182). — Spec. Gew. = 1,5679 bei 16,25°.

2. Oktinbromid s. Oktin C_8H_{14} S. 162.

8. Derivat der Nonylene C_9H_{18}.

Bromnonylen $C_9H_{17}Br$ s. Nonylenbromid $C_9H_{18}Br_2$ S. 200.

9. Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$.

Bromdekylen $C_{10}H_{19}Br$. 1. *Bildung.* Aus Dekylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248).

Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180° Dekenylen $C_{10}H_{18}$ (Siedep.: 165°) und den Aether $C_{10}H_{19}.OC_2H_5$.

2. Menthylbromid s. Menthol $C_{10}H_{19}.OH$ (Campherarten $C_nH_{2n}O$).

Dibromdekylene $C_{10}H_{18}Br_2$. 1. Dekenylenbromid. *Bildung.* Aus Dekenylen und Brom in der Kälte (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249).

Flüssig. Verbindet sich beim Erwärmen mit Brom zu $C_{10}H_{18}Br_4$.

2. Aus Terpilenhydrür. Siehe Terpilenhydrür $C_{10}H_{20}$ S. 152.

3. Dekindibromide. Siehe Dekenylen und Rutylen $C_{10}H_{18}$ S. 163.

Hexabromdekylen $C_{10}H_{14}Br_6$ s. Menthol $C_{10}H_{19}.OH$.

Chlorpentabromdekylen $C_{10}H_{14}ClBr_5$ s. Menthol $C_{10}H_{19}.OH$.

10. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$.

Eikosylendibromid $C_{20}H_{38}Br_2$ s. Eikosylen $C_{20}H_{38}$ S. 165.

3. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivat des Acetylens C_2H_2.

Bromacetylen $C_2HBr = CH:CBr$. *Bildung.* Aus gebromtem Aethylenbromid $C_2H_3Br_3$ — resp. Dibromäthylen $C_2H_2Br_2$ — und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 119, 183; REBOUL, *A.* 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, *A.* 125, 81). Ein reineres

Bromacetylen entsteht aus unsymmetrischem $C_2H_2Br_4$ (S. 191) und alkoholischem Kali (REBOUL).

Gas, bis jetzt nicht acetylenfrei erhalten. Wird bei drei Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ löst bei 15° das 50—60fache Vol. Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme. Verpufft beim Mischen mit Sauerstoff. Verbindet sich mit Brom zu C_2HBr_3. In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niederschlag von Acetylenkupfer. $C_2HBr + 2Cu_2O + H_2O = C_2H_2.Cu_2O + 2CuO + HBr$.

2. Derivate der Allylene C_3H_4.

Bromallylen C_3H_3Br. 1. Propargylbromid $CH:C.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_3H_4Br_2$, aus Propargylalkohol $CH:C.CH_2.OH$ und PBr_3 (HENRY, *B.* 6, 728).

Flüssig. Siedep.: 88—90°. Spec. Gew. = 1,59 bei 11°, = 1,52 bei 20°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_3Br_3$ und $C_3H_3Br_5$ (S. 195) (HENRY, *B.* 7, 761).

2. Polymeres Bromallylen s. $\alpha\beta$-Dibromcrotonsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

3. Derivate der Pentine C_5H_8.

Bromvalerylen C_5H_7Br. *Bildung.* Aus Valerylendibromid und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372).

Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125—130°. Verbindet sich mit Brom zu $C_5H_7Br_3$ und $C_5H_7Br_5$. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag von Valylenkupfer. $2C_5H_7Br + 2Cu_2O = (C_5H_5)_2Cu_2 + Cu_2Br_2 + 2H_2O$.

4. Derivate der Hexine C_6H_{10}.

Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$. *Bildung.* Diallyltetrabromid $C_6H_{10}.Br_4$ wird mit festem Aetzkali destillirt (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57).

Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,6560 bei 18°. Giebt mit Aetzkali erst Bromdiallylen C_6H_7Br und dann Dipropargyl C_6H_6. Verbindet sich mit Brom zu $C_6H_8Br_6$ (Schmelzp.: 76—77° (S. 199).

Tetrabromhexin $C_6H_6Br_4$ s. Dipropargyl C_6H_6 S. 167.

5. Derivat der Oktine C_8H_{14}.

Tribromoktin $C_8H_{11}Br_3$ s. Tetrahydroxylol C_8H_{14} S. 163.

6. Derivate der Dekine $C_{10}H_{18}$.

Bromdekin $C_{10}H_{17}Br$ s. Borneol und Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$).

Dibromdekin $C_{10}H_{16}Br_2$ aus Diamylen $C_{10}H_{20}$ S. 166.

Dibromcamphilidendibromid $C_{10}H_{14}Br_4$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Brom in ein äquivalentes Gemisch aus Campher und PCl_3 (DE LA ROYÈRE, *Bl.* 38, 579).

Fettglänzende, rhomboïdale Tafeln. Schmelzp.: 160—164°. Riecht schwach nach Terpentinöl. Wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether und Benzol; sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Verliert in höherer Temperatur HBr.

4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

1. Derivate der Hexone C_6H_8.

Bromdiallylen C_6H_7Br. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromdiallyl $C_6H_8Br_2$ mit Kali (HENRY, *B.* 14, 400).

Flüssig. Siedep.: 150°. Schwerer als Wasser. Absorbirt energisch Brom. Bewirkt Niederschläge in ammoniakalischen Silber- und Kupferoxydullösungen.

Perbromhexon C_6H_8. *Bildung.* Aus sekundärem Hexyljodid und überschüssigem Brom bei 130—140°. Erhitzt man höher — auf 220° — so wird Perbrombenzol C_6Br_6, neben wenig CBr_4, gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2247).

Lange, rhombische Prismen (aus CS_2 oder Benzol). Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2, ziemlich spärlich in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 200°, ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol C_6Br_6. Wird von molekularem Silber bei 170° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali tritt Zerlegung, unter Verkohlung, ein.

Aus Hexan und Brom entsteht ein isomeres(?) Perbromhexan (s. S. 132).

2. Derivat der Oktone C_8H_{12}.

Bromokton $C_8H_{11}Br$. *Bildung.* Aus Caprylidentetrabromid $C_8H_{14}.Br_4$ (S. 200) und alkoholischem Kali (RUBIEN, *A.* 142, 300). — Siedep.: 203–205°.

D. Jodderivate.

1. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ können nicht dargestellt werden durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit Jod. Eine Einwirkung in diesem Sinne ist nur möglich, wenn durch Hinzuziehung von anderen Stoffen (HgO, HJO_3) die Rückwirkung des entstehenden Jodwasserstoffes aufgehoben wird (vgl. S. 99). Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit PJ_3 dar oder zweckmäfsiger: man sättigt die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im Wasserbade. Die zwei- und mehratomigen Alkohole $C_nH_{2n+2}O_x$ geben bei der Destillation mit überschüssiger, wässeriger Jodwasserstoffsäure stets ein sekundäres Jodid $C_nH_{2n+1}J$.

Die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ können auch dargestellt werden durch mehrstündiges Erhitzen der Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) auf 130° (LIEBEN, *Z.* 1868, 712).

Von Chlor und Brom werden die Jodide, unter Abscheidung von Jod, in Chloride oder Bromide übergeführt. In ihrem Verhalten gleichen die Jodide $C_nH_{2n+1}J$ ganz den Bromiden, resp. Chloriden, nur erfolgen alle Umsetzungen noch leichter als bei den entsprechenden Bromiden. Aethyljodid giebt mit $AgNO_3$, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgJ. Durch Natrium lässt sich den Jodiden viel leichter das Jod entziehen als den Bromiden das Brom. Aus Aethyljodid entsteht auf diese Weise Butan. $2C_2H_5.J + Na_2 = 2C_2H_5 + 2NaJ = C_4H_{10} + 2NaJ$.

Die tertiären Jodide $C_nH_{2n+1}J$ setzen sich sehr leicht mit Wasser um, schon beim Schütteln damit in der Kälte, unter Bildung von HJ und tertiärem Alkohol. Die kohlenstoffreicheren Jodide erleiden diese Umwandlung rascher als die kohlenstoffärmeren. Ebenso leicht erfolgt Umsetzung der tertiären Jodide mit (primären) Alkoholen (bei 100°) unter Bildung von (primärem) Jodid und tertiärem Alkohol. $C_5H_{11}.J + CH_3.OH = C_5H_{11}.OH + CH_3J$. Beim Erhitzen der tertiären Jodide mit Estern von organischen Säuren tritt Spaltung in HJ und Alkylene ein. $C_5H_{11}.J + C_2H_3O_2.CH_3 = C_5H_{10} + CH_3J + C_2H_4O_2$. Die frei werdende Jodwasserstoffsäure bewirkt sofort weitere Spaltung des organischen Esters.

Aus dem Verhalten der organischen Jodverbindungen gegen Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester schliefst WISLICENUS (*A.* 212, 246), dass die doppelten Umsetzungen bei homologen Jodiden mit steigendem Molekulargewicht immer langsamer erfolgen, dass also die Haftenergie des Jodes an Radikale mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Bei isomeren Jodiden (oder überhaupt Alkylhaloïden) erfolgen die Umsetzungen am leichtesten, wenn das Jodid an ein primäres, am langsamsten, wenn es an ein tertiäres Radikal gebunden ist. Alkylhaloïde mit ungesättigten Radikalen setzen sich viel rascher um, als Haloïdverbindungen gesättigter Radikale.

Verbrennungswärme von $CH_3.J$ und $C_2H_5.J$: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 220.

Die Jodide $C_nH_{2n}J_2$ entstehen durch direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Jod oder durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. Es lagern sich, in diesem Falle beide Jodatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom. $CH : CH + 2HJ = CH_3.CHJ_2$.

Die Jodide $C_nH_{2n}J_2$ sind wenig beständig und zersetzen sich, schon beim Aufbewahren, an der Luft. Sie gehen noch viel leichter doppelte Umsetzungen ein, als die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$.

1. Derivate des Methans CH_4.

Methyljodid CH_3J. *Bildung.* Aus Holzgeist, Jod und Phosphor (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 30). — *Darstellung.* Wie bei Aethyljodid.

Siedep.: 44°; spec. Gew. = 2,1992 (bei 0°) (PIERRE, *A.* 56, 147); = 2,2677 bei 15°. 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von 15° (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 569). Siedep.: 41,6° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,9803 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 644. Setzt sich beim Erhitzen mit Weingeist auf 125° um in Aethyljodid und Methyläthyläther. $2C_2H_6O + CH_3J = C_2H_5J + C_2H_5O.CH_3 + H_2O$ (BUSSE, KRAUT, *A.* 177, 272).

1 Thl. Methyljodid mit 15 Thln. Wasser auf 100° erhitzt, zerfällt quantitativ in HJ und Holzgeist (NIEDERIST, *A.* 196, 350).

Hydrat $(CH_3.J)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Stehen von Methyljodid an feuchter Luft (FORCRAND, *J.* 1880, 472). — Krystallinisch. Schmelzp.: — 4°.

Verbindung $CH_3J.2H_2S + 23H_2O$ (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 21).

2. **Methylenjodid** CH_2J_2. *Bildung.* Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A. ch.* [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jod (HOFMANN, *A.* 115, 267). Aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (LIEBEN, *Z.* 1868, 712).

Darstellung. Man erhitzt 50 g CHJ_3 mit 200 g HJ (Siedep.: 127°) zum Kochen und trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. Dann wird wieder CHJ_3 und Phosphor eingetragen u. s. f. (BAEYER, *B.* 5 1095).

Gelbliche Flüssigkeit, siedet bei 180° unter theilweiser Zersetzung. Bildet bei 0° Blätter, die bei + 4° schmelzen. Spec. Gew. = 3,342 bei 5°. Mit Wasser und Kupfer auf 100° erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe desselben (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Liefert mit Zinkäthyl Butan (LWOW, *B.* 4, 479) $2CH_2J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_4.J_2 + ZnJ_2$. Mit Silberacetat entsteht Methylenacetat, mit Silberoxalat aber Trioxymethylen. Alkoholisches Natriumsulfid erzeugt Thioformaldehyd. Mit KSCN entsteht Methylenrhodanid. Trimethylamin erzeugt das Jodid $(CH_2J)N(CH_3)_3J$, ebenso Triäthylphosphin das Jodid $(CH_2J)P(C_2H_5)_3J$. Mit Anilin erhält man die Base $CH_2(NH.C_6H_5)_2$, mit $P(C_6H_5)_3$ das Jodid $CH_2[P(C_6H_5)_3]_2J_2$. Verbindet sich mit Quecksilber zu $CH_2J.HgJ$.

Jodoform CHJ_3. *Bildung.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (SERULLAS, *A. ch.* [2] 22, 72; 25, 311; BOUCHARDAT, *A.* 22, 225) (Reaktion auf Weingeist). In gleicher Weise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die Gruppen $CH_3.CO.C$ . . ., $CH_3.CH(OH).C$ . . . enthalten (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218, 377).

Darstellung. 32 Thle. K_2CO_3 werden in 80 Thln. H_2O gelöst, 16 Thle. Weingeist (95 %) hinzugegeben, auf 70° erwärmt und allmählich 1 Thl. Jod hinzugefügt. Nach völliger Entfärbung wird das CHJ_3 abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16 bis 24 Thle. HCl und 2—3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ zerlegt. Man neutralisirt mit K_2CO_3, fügt dann noch 32 Thle. K_2CO_3, 16 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (ROTHER, *J.* 1874, 317). CURTMAN (Privatmitth.) empfiehlt: 7,5 Thle. K_2CO_3, 50 Thle. H_2O, 8 Thle. Alkohol (von 94 %) und 10 Thle. Jod. Man operirt bei 70°. Ausbeute: 20—22 % des verwendeten Jods.

Gelbliche Blättchen, aus sechsseitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (RAMMELSBERG, KOKSCHAROW, *J.* 1857, 431). Schmelzp.: 119°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Giebt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Milchäthyläthersäure und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204). Jodoform und PCl_5 bilden Chloroform. $2CHJ_3 + 3PCl_5 = 2CHCl_3 + 3PCl_3 + 6J$. Entwickelt mit Metallen (Silberpulver, besonders leicht mit Zinkstaub) Acetylen, neben einigen anderen Körpern (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 107).

Empfindliche Reaktion: man bringt in eine Proberöhre sehr wenig Phenol und Kalilauge, fügt einen bis drei Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung hinzu und erwärmt vorsichtig. Es scheidet sich ein rother Beschlag aus, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminrother Farbe löst (LUSTGARTEN, *M.* 3, 717). (Nachweis von Jodoform im Harn u. s. w.).

Jodkohlenstoff CJ_4. *Bildung.* Aus CCl_4 und AlJ_3 (GUSTAVSON, *A.* 172, 173).

Dunkelrothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei 20°. Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Durch HJ, oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

Chlorjodmethan CH_2ClJ. *Bildung.* Beim Versetzen der Verbindung $CH_2.Cl.HgJ$ (siehe Quecksilbermethyl) mit einer Lösung von Jod in KJ (SAKURAI, *Soc.* 41, 362). $CH_2Cl.HgJ + J_2 = CH_2ClJ + HgJ_2$.

Oel. Siedep.: 109°. Spec. Gew. = 2,49 bei 20°.

Dichlorjodmethan $CHCl_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Sublimat oder PCl_5 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576). — Flüssig, siedet bei 131°; spec. Gew. = 2,454 bei 0° (BORODIN, *A.* 126, 239).

Dibromjodmethan $CHBr_2J$. *Bildung.* Aus Jodoform und Brom (SERULLAS; BOUCHARDAT, *A.* 22, 233). — Flüssig, erstarrt bei 0° zu Krystallen, die bei über + 6° schmelzen.

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Aethyljodid C_2H_5J. *Bildung.* Aus Alkohol und HJ (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 91, 89). Aus Alkohol, Jod und Phosphor (SERULLAS, *A. ch.* [2] 25, 323; 42, 119).

Darstellung. Man übergießt 1 Thl. rothen Phosphor mit 5 Thln. Weingeist (90 %) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, *A.* 126, 250).

Flüssig. Siedep.: 72,34°, spec. Gew. = 1,9444 bei 14,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 204). Fällt Silbersolution schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit Silbersalzen, Metallen, Ammoniak u. s. w. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und C_2H_5Br gebildet. Ebenso wirkt Chlor (DUMAS, STAS, *A.* 35, 162). Chlorjod bildet Aethylchlorid und Jod. $C_2H_5J + ClJ = C_2H_5Cl + J_2$. Salzsäure ist ohne Wirkung auf Aethyljodid, aber Aethylchlorid setzt sich mit HJ leicht um in C_2H_5J und HCl (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Bei überschüssigem HJ entsteht (bei 150°) Aethan. $C_2H_5J + HJ = C_2H_6 + J_2$. Salpetersäure scheidet aus Aethyljodid sofort Jod ab (MARCHAND, *J. pr.* 33, 186). Silber entzieht dem Aethyljodid Jod und bildet Butan (Diäthyl). $2C_2H_5J + 2Ag = C_4H_{10} + 2AgJ$. Aethyljodid, mit Wasser auf 150° erhitzt, bildet Aether $(C_2H_5)_2O$ (REYNOSO, *J.* 1856, 567). Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali entstehen Aethyläther und eine kleine Menge Aethylen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 166).

Verbindung $C_2H_5J.2H_2S + 23H_2O$. Reguläre Oktaëder (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 33).

Dijodäthane $C_2H_4J_2$. 1. Aethylenjodid $CH_2J.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylen und Jod, an der Sonne (FARADAY, *Gm.* 4, 682), auch im Schatten und besonders in der Wärme (REGNAULT, *A.* 15, 67).

Darstellung. Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird, unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod, mit Aethylen gesättigt (SEMENOW, *J.* 1864, 483).

Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81—82° (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Alkohol auf 70° entsteht $J.C_2H_4.OC_2H_5$ (BAUMSTARK). $HgCl_2$ bildet, in der Kälte, $C_2H_4.ClJ$ und beim Erwärmen $C_2H_4.Cl_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

2. Aethylidenjodid $CH_3.CHJ_2$. *Bildung.* Durch Vereinigung von Acetylen $CH \vdots CH$ mit 2HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). Aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164). Aus Bromäthylen $CH_2:CHBr$ und HJ (FRIEDEL, *B.* 7, 823).

Bei 177—179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3J.

Chlorjodäthane C_2H_4ClJ. 1. Aethylenchlorojodid $CH_2Cl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Aethylenjodid und ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *Darstellung.* Aethylen wird in eine wässerige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372).

Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 140,1° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137 bis 138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. Gew. = 2,151 bei 0° (S.); = 2,16439 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3°/0° (THORPE). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_2H_3Cl; durch Zn und H_2SO_4 in ClH, JH und C_2H_4. Giebt mit feuchtem Silberoxyd bei 160 bis 200° Glykol (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 242). $2C_2H_4ClJ + 2Ag = C_2H_4 + C_2H_4.Cl_2 + 2AgJ$. Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen C_2H_4 und $C_2H_4.J_2$ (SOROKIN).

2. Aethylidenchlorojodid $CH_3.CHClJ$. *Bildung.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* 31, 411). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. AlJ_3 in 3 Thln. CS_2 und fügt allmählich unter Eiskühlung (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen CS_2 gelöst, hinzu. Das Produkt wird gewaschen, fraktionnirt u. s. w.

Flüssig. Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 2,054 bei 19°.

Dichlorjodäthan $C_2H_3Cl_2J = CH_2J.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Chloräthylen C_2H_3Cl und Chlorjod (HENRY, *Bl.* 42, 263).

Siedep.: 171—172°; spec. Gew. = 2,2187. Giebt mit alkoholischem Kali: KJ, KCl und α-Dichloräthylen.

Bromjodäthane C_2H_4BrJ. 1. Aethylenbromojodid $CH_2Br.CH_2J$. *Bildung.* Aus Bromäthylen C_2H_3Br und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213). Aus C_2H_4 und wässerigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vgl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAGERMARK, *B.* 7, 907; GAGARIN, *Ж.* 6, 203).

Darstellung. Etwas mehr als 1 Mol. Jod wird in 1 Mol. Brom (in der sechsfachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON).

Lange Nadeln; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in HBr und C_2H_3J und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Ж.* 5, 334). Silberacetat erzeugt Glykolacetat. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht viel Jodoform.

2. Aethylidenbromojodid $CH_3.CHBrJ$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und HJ in

der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412)

Darstellung. PJ_3 wird in eine Röhre gebracht, dazu C_2H_3Br in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung des PJ_3 nöthige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die Glaskugel mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* 7, 912).

Bleibt bei — 20° flüssig (SIMPSON). Siedep.: 142—143°; spec. Gew. = 2,50 bei 1°; = 2,452 bei 16°. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit Ag_2O in HJ und C_2H_3Br. Brom erzeugt Aethylidenbromid. Mit Silberacetat entsteht bei 125° Aldehyd, neben AgBr und AgJ.

Jodäthylenbromid $C_2H_3JBr_2$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 327). — Flüssig. Siedep.: 170—180°; spec. Gew. = 2,86 bei 29°. Zerfällt mit Ag_2O in BrJ und C_2H_3Br.

Jodäthylenchlorobromid C_2H_3ClBrJ. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und ClJ (SIMPSON, *A.* 136, 142).

Flüssig. Siedep.: 190—200° (S.). Siedep.: 185—195°; spec. Gew. = 2,53 (HENRY, *Bl.* 42, 263). Liefert mit alkoholischem Kali viel KCl, neben etwas KJ; gleichzeitig entstehen: CH_2:CClBr und CH_2:CBrJ (H.).

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Propyljodide C_3H_7J. 1. Normalpropyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.J$. *Bildung.* Aus Propylalkohol und Jodphosphor (LINNEMANN, *A.* 160, 240). — *Darstellung.* Aus 60 g Propylalkohol, 127 g Jod und 10 g rothem Phosphor (CHANCEL, *Bl.* 39, 648).

Siedep.: 102,2° (kor.); spec. Gew. = 1,784 bei 0°; = 1,7472 bei 16° (LINNEMANN). Siedep.: 101,7° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 1,7427 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 161. Spec. Gew. bei t°/4° = 1,7838 — 0,00191 . t (CHANCEL).

2. Isopropyljodid $(CH_3)_2.CHJ$. Bei der Destillation von Propylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2OH$ (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381), oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* 126, 305; 139, 211) mit wässeriger Jodwasserstoffsäure. Aus Allyljodid und HJ (SIMPSON, *A.* 129, 127). Durch Vereinigen von Propylen C_3H_6 mit HJ (BERTHELOT, *A.* 104, 184; ERLENMEYER, *A.* 139, 228; BUTLEROW, *A.* 145, 275). Aus Propylenchlorojodid $C_3H_6.ClJ$ und HJ (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). — *Darstellung.* 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden allmählich mit 55 g weifsen Phosphors versetzt. Man destillirt hierauf, so lange noch ölige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abermals destillirt. Das nun mit Sodalösung und Wasser gewaschene Oel wird mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt. Man sättigt dasselbe mit Jodwasserstoffgas und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 364).

Siedep.: 89,5 (kor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 50). Siedep.: 88,6—88,9° bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedep.: 88,5° bei 736 mm; spec. Gew. = 1,7112 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 647. Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 162. Zerfällt beim Erhitzen mit 15 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol (NIEDERIST).

Dijodpropane $C_3H_6J_2$. 1. Propylenjodid $CH_3.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1854, 453).

Flüssig; spec. Gew. = 2,490 bei 18,5°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Jod und Propylen.

2. Normales Propylenjodid (Trimethylenjodid) $CH_2J.CH_2.CH_2.J$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Trimethylenglykol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 640).

Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 227°. Destillirt unzersetzt bei 168—170° unter einem Drucke von 170° mm. Spec. Gew. = 2,5631 bei 19°/4°.

3. Jodacetol (Allylendihydrojodid, β-Dijodpropan) $CH_3.CJ_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Allylen und koncentrirter HJ (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725).

Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Spec. Gew. = 2,15 bei 0° (O.); = 2,4458 bei 0° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und β-C_3H_5J. Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

Chlorjodpropane C_3H_6ClJ. 1. Propylenchlorojodid $CH_3.CHCl.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propylen und wässeriger Chlorjodlösung (SIMPSON, *A.* 127, 372).

Siedep.: 148—149° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519; 40—43° bei 10—12 mm (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 536). Spec. Gew. = 1,932 bei 0°, = 1,889 bei 25°. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropyljodid. Wendet man nur 1 Mol. HJ an, so resultirt Isopropylchlorid (SILVA, *J.* 1881, 386). Alkoholisches Kali zerlegt in HJ und β-Chlorpropylen (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

2. Chlorjodacetol (β-Chlorjodpropan) $CH_3.CClJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropylen und koncentrirtem HJ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 359).

Zersetzt sich beim Destilliren. Siedet bei 10 mm bei 110—130°. Spec. Gew. = 1,824 bei 0°. Giebt mit Silberbenzoat Benzoësäureacetonester und mit feuchtem Silberoxyd: Aceton.

Dichlorjodpropan $C_3H_5Cl_2J$. Dichlorjodhydrin $CH_2Cl.CHJ.CH_2Cl$(?). *Bildung.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6JClO und PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 701). Entsteht auch aus Allylchlorid und ClJ (?) (HENRY, *B.* 3, 352). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,0476 bei 9°.

Hiermit ist wahrscheinlich das Produkt aus Allyljodid und wässerigem Chlorjod identisch (SIMPSON, *A.* 136, 141). — Siedet bei 205—210° unter geringer Zersetzung.

Bromjodpropane C_3H_6BrJ. 1. Propylenbromojodid $CH_3.CHJ.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propylen und wässerigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 327).

Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 160—168°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_5Br.

2. Bromjodacetol (β-Bromjodpropan) $CH_3.CBrJ.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Brompropylen und koncentrirtem HJ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 483).

Siedet unter geringer Zersetzung bei 147—148° (kor.); spec. Gew. = 2,20 bei 11°. Alkoholisches Kali erzeugt β-C_3H_5Br, neben etwas β-C_3H_5J.

Chlorbromjodpropan (Chlorbromjodhydrin) C_3H_5ClBrJ. *Bildung.* Aus Chlorjodhydrin C_3H_6ClJO und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 702). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. = 2,325 bei 9°. Entsteht auch aus Allylbromid und ClJ (?) (HENRY, *B.* 3, 351).

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

Butyljodide C_4H_9J. 1. Normales Butyljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$. *Bildung.* Aus Normalbutylalkohol und HJ (LINNEMANN, *A.* 161, 196). — Siedep.: 129,6° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,643 bei 0°; = 1,6136 bei 20°; = 1,5894 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 163). Siedep.: 129,8° (kor.); spec. Gew. = 1,643 bei 0°, = 1,5909 bei 16° (LINNEMANN). Siedep.: 130,4—131,4° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 21). Siedep.: 126—127° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,6375 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 648. Wird von JCl_3 bei 250° glatt in Perchloräthan übergeführt. $C_4H_9J + 22Cl = 2C_2Cl_6 + 9HCl + ClJ$ (KRAFFT, *B.* 10, 805).

2. Isobutyljodid $(CH_3)_2.CH.CH_2J$. *Bildung.* Aus Isobutylalkohol und Jodphosphor (WÜRTZ, *A.* 93, 116).

Siedep.: 120,0° (cor.); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, *A.* 160, 240; 192, 69). Siedep.: 119,4—120,4° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6056 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 21).

3. Sekundäres Butyljodid (Methyläthylcarbinoljodid) $C_2H_5.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Aus Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ und HJ (LUYNES, *Bl.* 2, 3). Aus Aethylchloräther $C_2H_3Cl(C_2H_5)OC_2H_5$ und HJ bei 140° (LIEBEN, *A.* 150, 96). Aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, *A.* 152, 23).

Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei 0°, = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30°/0° (LIEBEN); 1,632 bei 0°; = 1,604 bei 20° (LUYNES).

4. Tertiäres Butyljodid (Trimethylcarbinoljodid) $(CH_3)_3.CJ$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinol und HJ; aus Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ und HJ (BUTLEROW, *A.* 144, 5, 22). — Siedet nicht unzersetzt bei 98—99° (BUTLEROW); 100,3°; spec. Gew. = 1,571 bei 0°; = 1,479 bei 53° (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 546). Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLEROW, *Z.* 1867, 362). Zerfällt, beim Erwärmen mit trocknem Silberacetat, glatt in HJ und Isobutylen. Mit ZnO in Berührung entsteht Isotributylen $C_{12}H_{24}$. Setzt sich mit Wasser, schon in der Kälte, um in HJ und Trimethylcarbinol $C_4H_9(OH)$. Liefert beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100—110° Methyljodid und Trimethylcarbinol. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 110° entstehen a-Dimethyläthylen C_4H_8, Essigsäure und Methyljodid (K. BAUER, *A.* 220, 163). Entwickelt beim Erwärmen mit Natrium ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Isobutylen und hinterlässt Isotributylen (DOBBIN, *Soc.* 37, 236).

Butylenjodid $C_4H_8J_2 = CH_3.CHJ.CH_2.CH_2J$. *Bildung.* Aus β-Butylenglykol $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$ und HJ (WÜRTZ, *Bl.* 41, 362).

Siedet im Vakuum bei 115 bis 116°. Spec. Gew. = 2,291.

5. Derivate der Pentane C_5H_{12}.

Amyljodide $C_5H_{11}J$. 1. Normalamyljodid $CH_3(CH_2)_3.CH_2J$. *Bildung.* Aus Normalamylchlorid und HJ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74). — Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (kor.); spec. Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40°.

2. Isoamyljodid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2J$. *Bildung.* Aus Isoamylalkohol und Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 30, 297). — Siedep.: 148,2° (kor.); spec. Gew. = 1,4676 bei 0°; = 1,4387 bei 22,3° (KOPP, *A.* 95, 345); = 1,5087 bei 15,8° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7); = 1,4734 bei 20° (HAGEN, *P.* 123, 595).

3. Aktives Amyljodid $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2J$. *Bildung.* Durch Behandeln von aktivem Amylalkohol mit HJ (LE BEL, *Bl.* 25, 545).

Siedep.: 144—145° (L.). Spec. Gew. = 1,5425 bei 16° (JUST, *A.* 220, 150). Liefert mit Zn + HCl sekundäres Pentan C_5H_{12}. Beim Behandeln eines Gemenges von Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium entsteht Methyläthylpropylmethan C_7H_{16}.

4. Methylpropylcarbinoljodid $CH_3.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Aus Propyläthylen $C_3H_7.CH:CH_2$ und HJ (WÜRTZ, *A.* 148, 131). — Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 318); = 1,5219 bei 11° (WÜRTZ).

5. Methylisopropylcarbinoljodid $(CH_3)_2.CH.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Aus Isopropyläthylen C_5H_{10} und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 356).

Siedep.: 137—139°. Geht beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser in Dimethyläthylcarbinol über.

6. Diäthylcarbinoljodid $(C_2H_5)_2CH.J$. *Bildung.* Aus Diäthylcarbinol und HJ (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 317).

Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 1,528 bei 0°; = 1,501 bei 20°.

7. Dimethyläthylcarbinoljodid $(CH_3)_2C(C_2H_5)J$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HJ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 337). Beim Erwärmen von Methylisopropylcarbinoljodid mit HJ (WINOGRADOW, *A.* 191, 131).

Siedep.: 127—128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY). Setzt sich beim Schütteln mit $1^1/_3$ Thln. kaltem Wasser, schon nach $1^1/_2$ Stunden, völlig um in HJ und Dimethyläthylcarbinol (K. BAUER, *A.* 220, 159). Beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100° werden glatt Methyljodid und Dimethyläthylcarbinol gebildet. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 100° entstehen Methyljodid, Essigsäure und Trimethyläthylen C_5H_{10} (BAUER).

6. Derivate der Hexane C_6H_{14}.

Hexyljodide $C_6H_{13}J$. 1. Normalhexyljodid $CH_3(CH_2)_4.CH_2J$. *Darstellung.* Aus normalem Hexylalkohol und HJ (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 196).

Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5° (FR., Z.). Siedep.: 181,4° (kor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20°; = 1,4178 bei 40° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 138).

Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodid, welches bei 172—175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 526).

2. Sekundäres Hexyljodid (Methylbutylcarbinoljodid) $CH_3.(CH_2)_3.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Aus Mannit oder Dulcit (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1861, 731; 1862, 480) und HJ. Aus Hexylen (gebildet durch Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsaurem Diallyl mit Natrium) und HJ (WÜRTZ, *A.* 132, 306). Aus Diallyloxyd $(C_3H_5)_2O$ (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JEKYLL, *J.* 1870, 449).

Darstellung. Man übergiefst 75 g Jod mit 130 ccm Wasser, fügt weifsen Phosphor bis zur Farblosigkeit hinzu und trägt 25 Thle. Mannit ein. Man destillirt das gebildete Hexyljodid im raschen Kohlensäurestrome ab, trägt, nach dem Erkalten, wieder 25 g Mannit ein, giefst die überdestillirte Jodwasserstoffsäure zurück und destillirt abermals. Eine eintretende Braunfärbung des Retorteninhaltes ist sofort durch Phosphor aufzuheben. Der Phosphor sei stets im Ueberschusse vorhanden (DOMAC, *M.* 2, 310; vgl. HECHT, *A.* 165, 148; ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). — In 500 g Jodwasserstoffsäure (von 57%) trägt man allmählich ein inniges Gemenge von 100 Thln. rothem Phosphor und 200 g Mannit ein. Man destillirt im Kohlensäurestrome und reinigt das Produkt durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf (HECHT, *A.* 209, 311).

Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). Giebt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240° Perchlorbenzol C_6Cl_6, neben CCl_4, C_2Cl_6 und C_4Cl_6 (KRAFFT, *B.* 9, 1085). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt (HECHT, *B.* 11, 1421). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser in HJ, sekundären Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, *A.* 196, 351). Zerfällt beim Erhitzen mit Zinkmethyl (und Aether) auf 125° in HJ und Hexylen (PURDIE, *Soc.* 39, 464). Beim Erhitzen mit Jod auf 256° wird Hexan gebildet (RAYMAN, PREIS, *A.* 223, 322).

3. Methylpseudobutylcarbinoljodid $(CH_3)_3C.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Aus Pinakolinalkohol mit PJ_2 (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

Siedep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt bei der Destillation mit Wasser zum Theil in HJ und Hexylen C_6H_{12} (Siedep.: 70°).

4. Methyl-β-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$. *Darstellung.* Man leitet HJ in Methyl-β-Butylcarbinol (WISLICENUS, *A.* 219, 312). — Flüssig. Nicht destillirbar. Liefert beim Behandeln mit Zink und Eisessig: Methyldiäthylmethan C_6H_{14}, Methyläthylpropylen $CH_3.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$ und Methyldiäthylcarbinol $C_6H_{14}O$.

5. Aethylpropylcarbinoljodid $C_2H_5.CH(C_3H_7)J$. *Bildung.* Aus Aethylpropylcarbinol und HJ (OECHSNER, *Bl.* 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

6. Das Hexyljodid aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther $C_2H_3(C_2H_5)_2.OC_2H_5$ u. s. w.) siedet bei 100° bei 70 mm (LIEBEN, *A.* 178, 18).

7. Das Hexylen aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen 150° siedet (WÜRTZ, *A.* 128, 228).

8. Dimethylpropylcarbinoljodid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. *Bildung.* Aus Dimethylpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen $(CH_3)_2.C:CH(C_2H_5)$ und HJ (JAWEIN, *A.* 195, 254). — Siedep.: 142°.

9. Dimethylisopropylcarbinoljodid $(CH_3)_2.C(C_3H_7)J$. *Bildung.* Aus Tetramethyläthylen und HJ (PAWLOW, *A.* 196, 125). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 140—142° (bei 741 mm) (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 84).

10. Methyldiäthylcarbinoljodid $CH_3.C(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Methyldiäthylcarbinol und HJ (TSCHAIKOWSKY, *J.* 1872, 350). Aus α-Methyläthylpropylen $CH_3.CH:C(CH_3)(C_2H_5)$ und HJ (WISLICENUS, *A.* 219, 318). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt zwischen 140—150°.

Dijodhexan $C_6H_{12}J_2$. Diallyldihydrojodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Diallyl mit koncentrirter HJ auf 100° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129).

Darstellung. Man leitet Jodwasserstoffgas in stark abgekühltes Diallyl (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 18).

Flüssig; spec. Gew. = 2,024 bei 0°; nicht unzersetzt flüchtig. Bildet beim Erhitzen mit Zinnnatrium Einfachjodwasserstoffdiallyl, Hexylen und $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 190—200°). Mit Silberacetat entstehen Diallylacetat, Diallylacetohydrat und Diallyldiacetat. Mit feuchtem Silberoxyd erhält man Diallyl, Diallylhydrat, Diallyläther und Hexylenoxyd.

Tetrajodhexan $C_6H_{10}J_4$. Diallyltetrajodid $CH_2J.CHJ.CH_2.CH_2.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 363).

Krystalle; Schmelzp.: über 100°.

7. Derivate der Heptane C_7H_{16}.

Heptyljodide $C_7H_{15}J$. 1. Normalheptyljodid $CH_3(CH_2)_5.CH_2J$. *Bildung.* Aus Normalheptylalkohol und HJ (CROSS, *A.* 189, 4). — *Darstellung.* S. JOURDAN, *A.* 200, 104.

Siedep.: 201° bei 754,8 mm. Spec. Gew. = 1,346 bei 16° (C.).

2. (?) Aus Heptylalkohol (aus dem Heptan [Siedep.: 98°] des Steinöles) und Jodphosphor (SCHORLEMMER, *A.* 127, 316). — Siedep.: 190°.

3. Das Heptylen (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° siedenden Jodid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318).

4. Dipropylcarbinoljodid $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CHJ$. *Bildung.* Aus Dipropylcarbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, *J.* 1869, 514). — Siedep.: 185°.

5. Methylisoamylcarbinoljodid $CH_3.CH(C_5H_{11})J$. *Bildung.* Aus Methylisoamylcarbinol und Jodphosphor (ROHN, *A.* 190, 313). — Siedet nicht unzersetzt bei 165—175°.

6. Dimethylpseudobutylcarbinoljodid $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, *A.* 177, 184).

Campherähnliche Masse. Schmilzt unter starker Bräunung bei 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

7. Methyläthylisopropylcarbinoljodid $(CH_3.C_2H_5.C_3H_7).C.J$. Aus Methyläthylisopropylcarbinol $C_7H_{16}O$ (aus α-Brombutyrylbromid und Zinkmethyl) und HJ (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). — Siedet unter starker Zersetzung bei 145—147°. Bleibt bei —15° flüssig. Spec. Gew. = 1,93 bei 0°; = 1,373 bei 20°.

8. Methylnormalamylcarbinoljodid $CH_3.CH(C_5H_{11}).J$. *Bildung.* Durch Kochen des entsprechenden Bromids mit Alkohol und KJ (VENABLE, *B.* 13, 1650).

Flüssig. Siedep.: 98° bei 50 mm; zerfällt beim Sieden, unter gewöhnlichem Druck, in HJ und Heptylen.

8. Derivate der Oktane C_8H_{18}.

Oktyljodide $C_8H_{17}J$. 1. Normaloktyljodid $CH_3.(CH_2)_6.CH_2J$. *Bildung.* Aus Normaloktylalkohol und Jodphosphor (ZINCKE, *A.* 152, 2).

Darstellung. Aus Normaloktylalkohol und HJ (MÖSLINGER, *A.* 185, 55).

Siedep.: 220—222°. Spec. Gew. = 1,338 bei 16° (ZINCKE).

2. Methylhexylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.C_6H_{13}$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und Jodphosphor (BOUIS, *J.* 1855, 526).

Siedep.: 210°. Spec. Gew. = 1,310 bei 16° (BOUIS). Siedet, unter theilweiser Zersetzung in HJ und C_8H_{16}, bei etwa 190° (ALECHIN, *Ж.* 15, 174).

3. Aus Caprylen C_8H_{16} und HJ (CLERMONT, *Z.* 1868, 492.

Siedet bei 120° im Vakuum. Spec. Gew. = 1,33 bei 0°.

4. Isodibutoljodid $(CH_3)_3.C.CH_2.CJ(CH_3)_2$. Aus Diisobutylen und HJ (BUTLEROW, *A.* 189, 52).

9. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$.

Cetyljodid $C_{16}H_{33}J$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol und Jodphosphor (FRIDAU, *A.* 83, 22). — Blätterige Krystalle, die bei 22° schmelzen.

10. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$.

Myricyljodid $C_{30}H_{61}J$. *Bildung.* Aus Myricylalkohol und Jodphosphor (PIEVERLING, *A.* 183, 347). — Blättchen, Schmelzp.: 69,5°.

2. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}.

1. Derivate des Aethylens C_2H_4.

Jodäthylen (Vinyljodid) $C_2H_3J = CH_2:CHJ$. *Bildung.* Aus Aethylenjodid (REGNAULT, *A.* 15, 69) oder Aethylidenjodid (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen C_2H_2 und HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — *Darstellung.* 5 Thle. Aethylidenjodid werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in 50 Thln. Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164).

Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

Symmetrisches Dijodäthylen (Acetylendijodid) $C_2H_2J_2$ = CHJ:CHJ (SABANEJEW, *A.* 178, 118; vgl. BERTHELOT, *A.* 132, 122). Entsteht in zwei isomeren Formen beim Einleiten von Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Hierbei scheidet sich die gröfste Menge der festen Modifikation aus. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt das noch gelöste feste Jodid durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° flüssig bleibenden Antheils.

Das feste Acetylenjodid krystallisirt in Nadeln, die bei 73° schmelzen. Siedep.: 192° (kor.) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392). Spec. Gew. = 3,303 bei 21°. Riecht intensiv, charakteristisch.

Das flüssige Dijodid wird einige Grade unter 0° fest. Spec. Gew. = 2,942 bei 21°. Nicht unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bei der Einwirkung von ätherischer Jodlösung auf Acetylensilber erhielt BEREND (*A.* 135, 258) ein krystallisirtes, unter theilweiser Zersetzung bei 74° schmelzendes Produkt $C_4H_2J_4$, offenbar Acetylendijodid. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung desselben entstanden Krystalle $C_4Br_3J_3$ (wahrscheinlicher $C_2H_2Br_2J_2$), die gegen 100° schmolzen. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine, mit Alkohol versetzte, ätherische Lösung des Körpers $C_4H_2J_4$ bildeten sich äufserst leicht zersetzbare Krystalle $C_4H_2J_3(NO_2)$ [wahrscheinlicher $C_2H_3J_2(NO_2)$. Gefunden H = 1,1, ber. = 0,9. Die Formel $C_2H_2J_2NO_2$ verlangt H = 0,4]. Die Krystalle verloren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterliefsen Trijodäthylen C_2HJ_3.

Verbindung $C_2H_2J_2.4AgNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Acetylendijodid mit 4 Mol. $AgNO_3$ und erhitzt zum Kochen (SABANEJEW, *A.* 216, 275).

Lange Nadeln. Wird von koncentrirter HNO_3 bei 150—200° wenig angegriffen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in seine Komponenten. Entwickelt mit HCl Acetylen.

Acetylenchlorojodid C_2H_2ClJ = CHCl:CHJ. *Darstellung.* Man leitet Acetylen durch eine Lösung von ClJ in 4—5 Vol. Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392).

Flüssig. Siedep.: 119° (i. D.); spec. Gew. = 2,2298 bei 0° (P.). Siedep.: 114—116°; spec. Gew. = 2,1540 bei 0°; = 2,1175 bei 19,5° (SABANEJEW, *A.* 216, 266). Entwickelt,

in alkoholischer Lösung, mit Zink, lebhaft Acetylen. Bildet mit $AgNO_3$, in alkoholischen Lösungen, eine in Nadeln krystallisirende Verbindung (S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in HJ, Chloräthylenoxyd C_2H_3ClO etwas Chloracetylen.

Bromjodäthylene C_2H_2BrJ. 1. Unsymmetrisches $CH_2:CBrJ$. *Bildung.* Aus rohem Chlorbromjodäthan (dargestellt aus C_2H_3Br und ClJ) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 128—130°.

2. Symmetrisches (Acetylenbromojodid) CHBr:CHJ. *Darstellung.* Man schüttelt Acetylen mit einer wässerigen Lösung von BrJ, wäscht das erhaltene Produkt mit $Na_2S_2O_3$ und destillirt es mit Wasserdämpfen (PLIMPTON, *Soc.* 41, 394); vgl. SABANEJEW, *A.* 216, 266.

Flüssig. Erstarrt bei + 8°. Siedep.: 150° (kor.). Spec. Gew. = 2,750 (bei 0° im festen Zustande), = 2,6272 bei 17,5°.

2. Derivate des Propylens C_3H_6.

Jodpropylene C_3H_5J. 1. β-Jodpropylen (Allylenhydrojodid) $CH_3.CHJ:CH_2$. *Bildung.* Aus Jodacetol $CH_3.CJ_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (SEMENOW, *Z.* 1865, 725; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

Siedep.: 82° (S.); 93—103° (O.); spec. Gew. = 1,8346 bei 0°; = 1,8028 bei 16,4° (S.).

2. γ-Jodpropylen (Allyljodid) $CH_2:CH.CH_2J$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PJ_2 auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 43, 257).

Darstellung. Man bringt 1000 Thle. Jod und 1500 Thle. gut entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch CO_2 (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 191) und fügt allmählich 300 g weißsen Phosphor hinzu (WAGNER, *B.* 9, 1810). Man destillirt im CO_2-Strome ab. Dem Allyljodid ist meist etwas Isopropyljodid beigemengt. Um es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es scheidet sich HgC_3H_5J ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt und durch Destillation mit Wasser und der theoretischen Menge Jod zerlegt (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 263). — 160 Thle. Allylalkohol werden mit 254 g Jod und 20 g rothem Phosphor gemengt und nach 24 Stunden (im Kohlensäurestrome) destillirt (TOLLENS, HENNINGER, *A.* 156, 156).

Siedep.: 101,5—102° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Siedep.: 101—102° bei 752,5 mm; spec. Gew. = 1,8435 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 661). Siedep.: 102,5—102,8° (i. D.); spec. Gew. = 1,8293 bei 23°; Ausdehnungskoëffizient: ZANDER, *A.* 214, 145. Geht beim Erhitzen mit kocentrirter HJ in Isopropyljodid über. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. Mit Chlorjod entsteht $C_3H_5ClJ_2$. Brom bildet Tribromhydrin. Liefert beim Erhitzen mit $HgBr_2$ auf 200°: HBr, C_3H_8 und Kohle (MONTGOLFIER, GIRAUD, *J.* 1879, 482). Mit Natrium entsteht Diallyl C_6H_{10}. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allyljodid mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit 20 Thln. Wasser glatt in HJ und Allylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 350).

Dijodpropylen $C_3H_4J_2$. Allylendijodid $CH_3.CJ:CHJ$. *Bildung.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in KJ an der Sonne (OPPENHEIM, *Bl.* 4, 434).

Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 2,62 bei 0°.

Trijodpropylene $C_3H_3J_3$. 1. Jodallylenjodid $CH_3.CJ:CJ_2$ (?). *Bildung.* Aus Allylensilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 273). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HJ und C_3H_3J. Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und ist daher wahrscheinlich Trijodpropan $C_3H_5J_3$.

2. Propargyltrijodid $CHJ:CJ.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propargyljodid und Jod (HENRY, *B.* 17, 1132).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 40—41°. Schwer löslich in Aether, leicht in CS_2.

Chlorjodpropylene C_3H_4ClJ. 1. α-Chlorallyljodid $CH_2:CCl.CH_2J$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Epidichlorhydrin mit KJ auf 100° (ROMBURGH, *B.* 1, 237).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 95° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,913 bei 15°. Verbindet sich mit Quecksilber. Liefert mit Kali oder Silberoxyd α-Chlorallylalkohol.

2. β-Chlorallyljodid $CHCl:CH.CH_2J$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Epidichlorhydrin mit CaJ_2 auf 100° (ROMBURGH).

Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 162° (i. D.). Spec. Gew. = 1,97 bei 18°. Liefert mit KHO β-Chlorallylalkohol. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer in Tafeln krystallisirenden Verbindung, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol löst.

Beim Erhitzen von Allylidenchlorid mit CaJ_2 auf 100° entsteht ein Körper C_3H_4ClJ, der sehr wahrscheinlich identisch mit β-Chorallyljodid ist (ROMBURGH).

Dibromjodpropylen $C_3H_3JBr_2$ (wahrscheinlicher $C_3H_5JBr_2$). *Bildung.* Aus Jodallylen C_3H_3J und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 275). Schweres Oel. Verbindet sich nicht mit Brom.

3. Derivat der Butylene C_4H_8.

Crotyljodid C_4H_7J. *Bildung.* Beim Behandeln von Butenylglycerin $C_4H_{10}O_3$ mit Jod und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 836).

Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131—133°. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

4. Derivat der Amylene C_5H_{10}.

Jodamylen C_5H_9J s. Valerylenhydrojodid S. 160.

5. Derivate der Hexylene C_6H_{12}.

Jodhexylene $C_6H_{11}J$. 1. Aus Pinakon. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pinakonhydrat mit HJ auf 160°, neben Pinakolin (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699).

Siedep.: 142—145°. Geht mit Zn und HCl in Hexylen über. Brom giebt einen krystallisirten Körper $C_6H_{10}Br_4$.

2. Diallylhydrojodid $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Diallyl und koncentrirtem HJ, neben dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 168).

Siedep.: 164—166°; spec. Gew. = 1,497 bei 0°. Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in AgJ, Diallyl, Hexylen, Diallylhydrat $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 130—140°) und Diallyläther $C_{12}H_{22}O$ (= $[C_6H_{11}]_2O$?) (Siedep.: 180°).

3. Hexenyljodid s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$.

6. Derivat der Dekylene $C_{10}H_{20}$.

Joddekylen $C_{10}H_{19}J$. Menthyljodid s. Menthol $C_{10}H_{19}.OH$.

Dijoddekylen $C_{10}H_{18}J_2$ s. Cyneol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$).

3. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

1. Derivate der Allylene C_3H_4.

Jodallylene C_3H_3J. 1. α-Jodallylen $CH_3.C:CJ$(?). *Bildung.* Beim Schütteln von Allylensilber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (LIEBERMANN, *A.* 135, 270).

Stechend riechendes Oel; Siedep.: 98°; spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast unlöslich. Entwickelt mit Zink und Salzsäure Allylen. Nimmt sehr langsam zwei Atome Jod auf und ist daher vielleicht β-Jodpropylen.

2. Propargyljodid $CH:C.CH_2J$. *Bildung.* Aus Propargylbromid und NaJ (HENRY, *B.* 17, 1132).

Flüssig. Siedep.: 115°. Spec. Gew. = 2,0177 bei 0°. Verbindet sich leicht mit Jod und mit Quecksilber. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Bei der Darstellung von Propargyljodid aus Propargylalkohol, Jod und Phosphor entsteht gleichzeitig wenig eines in Wasser unlöslichen Oeles $(C_3H_3J_2)_3.HPO_3$ (?) (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

2. Derivat der Pentine C_5H_8.

Jodisopropylacetylen $C_5H_7J = (CH_3)_2.CH.C:CJ$. *Bildung.* Aus Isopropylacetylensilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, *Ж.* 9, 225).

Flüssig. Siedep.: 140°. Giebt beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wieder Isopropylacetylen.

3. Derivat der Hexine C_6H_{10}.

Tetrajodhexin $C_6H_6J_4$. Dipropargyltetrajodid s. Dipropargyl C_6H_6 S. 168.

4. Derivat der Dekine $C_{10}H_{18}$.

Joddekin $C_{10}H_{17}J$ s. Geraniol $C_{10}H_{18}O$ (Campherarten $C_nH_{2n-2}O$).

4. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-4}.

Jodsanton $C_{15}H_{25}J$ s. Santon $C_{15}H_{26}$ S. 167.

III. Nitroso- und Nitroderivate.

A. Nitrosoderivate.

Unter Nitrosoverbindungen versteht man solche, in denen die Gruppe NO enthalten ist. Sie entstehen, wie z. B. Nitrosodiäthylamin $N(C_2H_5)_2.NO$, vermittelst salpetriger Säure. Durch Behandeln von Aldehyden und Ketonen mit Hydroxylamin entstehen Verbindungen, welche, ihrer Zusammensetzung nach, als Nitrosoverbindungen aufgefafst werden können.

$$CH_3.CHO + NH_2.OH = CH_3.CH_2.NO + H_2O.$$
$$CH_3.CO.CH_3 + NH_2.OH = CH_3.CH(NO).CH_3 + H_2O.$$

Allein das Verhalten dieser Körper spricht mehr dafür, dafs es Isonitrosoverbindungen sind:

$$CH_3.CH_2.NO = CH_3.CH{:}N.OH \qquad CH_3.CH(NO).CH_3 = (CH_3)_2.C{:}N.OH.$$

Diese Derivate sind daher bei den Aldehyden, resp. Ketonen beschrieben.

B. Nitroderivate.

1. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung $C_nH_{2n+1}.OH + HNO_2 = C_nH_{2n+1}NO_2 + H_2O$, kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich die NO_2-Gruppe vermittelst des Sauerstoffes oder vermittelst des Stickstoffes an das Alkyl C_nH_{2n+1}.

$$\text{I. } CH_3.OH + \overset{III}{N}O.OH = \overset{III}{N}O.OCH_3 + H_2O.$$
$$\text{II. } CH_3.OH + H\overset{V}{N}O_2 = CH_3.\overset{V}{N}O_2 + H_2O.$$

Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der NO_2-Gruppe am Alkyl haftet — die Nitrokarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Alkyljodiden erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodids von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion. Methyljodid und $AgNO_2$ liefern ausschliefslich Nitromethan; mit Aethyljodid entsteht, aufser Nitroäthan, auch noch Salpetrigsäureäthylester, und dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Aethyljodids statt. Tertiäres Butyljodid giebt aber wesentlich Salpetrigsäureester und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine Spaltung des Jodids in C_nH_{2n} und HJ bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine darauf folgende Anlagerung von HNO_2 an C_nH_{2n} (Tscherniak, *A.* 180, 157), ist unwahrscheinlich. Dann dürfte nämlich aus Propyljodid (und $AgNO_2$) nur Isopropylnitrit entstehen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Aethylens stets Ester von sekundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man aber Propylnitrit und Nitropropan (Meyer, Forster, *B.* 9, 529).

Die Nitrokarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend (um 80—90°) höherem Siedepunkte, wie die isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3.NO_2} + H_6 = \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3.NH_2} + 2H_2O$$

Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrokarbüren wie ein stark saures Radikal, so dass der neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloïde oder die Nitrogruppe — vertreten werden kann. Merkwürdigerweise kann aber nie mehr als ein Atom Wasserstoff auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natriumalkoholat, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher sofort ausfallen.

$$CH_3.CH_2(NO_2) + NaOH = CH_3.CH.Na(NO_2) + H_2O.$$
$$CH_3NO_2 + NaOH = CH_2Na.NO_2 + H_2O.$$

Primäre $R.CH_2(NO_2)$ und sekundäre $RR_1CH(NO_2)$ Nitrokarbüre enthalten vertretbaren Wasserstoff. In den tertiären Nitrokarbüren $R_3.C(NO_2)$ enthält aber der mit

der Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff, und diese Körper sind daher indifferent, unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloïde an die Stelle des Metalls, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrokarbüre.

$$CH_3.CH.Na.NO_2 + Br_2 = CH_3.CHBr.NO_2 + NaBr$$
$$(CH_3)_2.CNa.NO_2 + Br_2 = (CH_3)_2.CBr.NO_2 + NaBr.$$

Bei einem sekundären Nitrokarbür entsteht auf diese Weise ein indifferenter Körper. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrokarbürs ist aber eine starke Säure, die sich leicht mit Basen verbindet:

$$CH_3.CHBr.NO_2 + NaOH = CH_3.CNa.Br.NO_2 + H_2O.$$

Aus dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate ($CH_3CBr_2.NO_2$ u. s. w.) dargestellt werden.

Ein primäres Nitrokarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom und Kalilauge, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigenschaften besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein sekundäres Nitrokarbür liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrokarbüre geben überhaupt kein Bromderivat.

Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° zerfallen die primären Nitrokarbüre glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die sekundären Nitrokarbüre hierbei verharzen (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163).

$$CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O.$$

Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und sekundäre Nitrokarbüre ein und erzeugt Nitroso- oder Nitrolderivate. Dieselben haben wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem sie aus einem primären oder sekundären Nitrokarbür entstanden sind.

$$CH_3.CH_2.NO_2 + HNO_2 = CH_3.CH(NO)(NO_2) + H_2O$$
Aethylnitrolsäure
$$(CH_3)_2.CH.NO_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + H_2O$$
Isopropylnitrol.

Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitrokarbüre. $CH_3.CBr_2(NO_2) + NH_3O = CH_3.CH(NO)(NO_2) + 2HBr$. Die Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (charakteristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Koncentrirte Schwefelsäure zerlegt die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.

$$CH_3.CH(NO)(NO_2) = CH_3.CO_2H + N_2O.$$

Von Natriumamalgam werden die Nitrolsäuren in Azaurolsäuren $C_nH_{2n}N_4O_2$ umgewandelt (s. S. 220, 223).

Die Nitrole $R_2.C(NO)(NO_2)$ sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen sie zu einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrokarbüre einwirken, sondern behandelt man Bromnitrokarbüre mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Dinitrokarbüre.

$$CH_3.CHBr(NO_2) + KNO_2 + KOH = CH_3.CK(NO_2)_2 + KBr + H_2O.$$

Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Nitrolkörper mit CrO_3, in essigsaurer Lösung:

$$(CH_3)_2.C(NO)(NO_2) + O = (CH_3)_2.C(NO_2)_2$$

und durch Oxydation von Ketonen $(C_nH_{2n+1})_2CO$ mit Salpetersäure. Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ giebt hierbei Dinitroäthan $C_2H_4(NO_2)_2$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ giebt Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrokarbür $R.CH(NO_2)_2$ stark saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den Nitrogruppen enthält, z. B. $(CH_3)_2.C(NO_2)_2$, ein indifferenter Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrokarbürs (mit Zinn und Salzsäure) werden Hydroxylamin und ein Aldehyd gebildet, die aber zum gröſsten Theil gleich weiter aufeinander einwirken und schlieſslich NH_3 und eine Fettsäure liefern:

$$\text{I. } CH_3.CH(NO_2)_2 + H_8 = CH_3.CHO + 2NH_3O + H_2O$$
$$\text{II. } CH_3.CHO + NH_3O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

während ein neutrales Dinitrokarbür hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert:

$$(CH_3)_2.C(NO_2)_2 + H_8 = (CH_3)_2CO + 2NH_3O + H_2O.$$

Primäre Nitrokarbüre verbinden sich (bei 160°) mit Aldehyden (Bittermandelöl), unter Wasseraustritt:

$$C_6H_5.CHO + CH_3(NO_2) = C_6H_5.CH:CH(NO_2) + H_2O.$$

1. Derivate des Methans CH_4.

Nitromethan (Nitrocarbol) $CH_3.NO_2$. *Bildung.* Aus CH_3J und $AgNO_2$, wobei kein isomeres Methylnitrit entsteht (V. MEYER, *A.* 171, 32). Durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kuliumnitrit (PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 316). $CH_2Cl.CO_2K + NO_2K + H_2O = CH_2(NO_2).CO_2K + KCl + H_2O = CH_3.NO_2 + KHCO_3 + KCl$.

Oel, sinkt in Wasser unter. Siedep.: 101°. Giebt mit alkoholischem Aetznatron einen, aus feinen Nadeln bestehenden, Niederschlag $CH_2(NO_2)Na + C_2H_6O$. Diese Verbindung verliert über Schwefelsäure den Alkohol; ihre wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit $HgCl_2$ erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit großer Heftigkeit. (Die homologe C_2H_5-Verbindung ist nicht explosiv). Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin. $2CH_3NO_2 + H_2SO_4 = 2CO + 2NH_3O.H_2SO_4$ (P). Beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 150° werden Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 164). Liefert mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ die Verbindung $C_6H_5.CH:CH.NO_2$.

Methazonsäure $C_2H_4N_2O_3$ ($= 2CH_3NO_2 - H_2O$). Ihr Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 58—60°. Explodirt bei stärkerem Erhitzen (LECCO, *B.* 9, 705).

Methylnitrolsäure $CH_2N_2O_3 = CH_2(NO_2)(NO)$ entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei 0° (TSCHERNIAK, *A.* 180, 166).

Darstellung. Man mischt die Lösungen von 1 g Nitromethan in 10 ccm Wasser und 1,6 g KNO_2 in 1,6 g Wasser, giebt Eis hinzu und dann 1,5 g Vitriolöl, das vorher mit Eis verdünnt worden ist. Nun wird abgekühlte Kalilauge zugetröpfelt, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, und dann verdünnte H_2SO_4, bis die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbe besitzt. Man schüttelt hierauf dreimal mit $^1/_6$ Vol. Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 334).

In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 64°. Lässt sich höchstens 24 Stunden lang aufbewahren. Zerfällt beim Erhitzen in N, NO_2 und Ameisensäure und beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in N_2O und Ameisensäure.

Methylazaurolsäure $C_2H_4N_4O_2 = CH_2(NO).N:N.CH_2(NO)$. *Bildung.* Aus Methylnitrolsäure und Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 328). — Amorphes, gelbes Pulver. Verpufft oberhalb 100° ohne zu schmelzen.

Dinitromethan $CH_2N_2O_4 = CH_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Das Salz $CH(NO_2)_2K$ entsteht beim Einleiten von H_2S in eine mit NH_3 versetzte, koncentrirte wässerige Lösung des Kaliumsalzes des Bromdinitromethans (VILLIERS, *Bl.* 41, 282). Zerreibt man dieses Salz mit einer Lösung von K_2SO_3, der etwas K_2CO_3 zugesetzt ist, so resultirt ein Doppelsalz von Dinitromethankalium und K_2SO_4 (VILLIERS).

Das Salz $CH(NO_2)_2K$ bildet hellgelbe, glänzende Krystalle. Explodirt heftig beim Erhitzen auf 200° und auch beim Uebergießen mit verdünnten Säuren. Liefert mit Brom Bromdinitromethankalium. — $8CH(NO_2)_2.K + 3K_2SO_4$. Gelbliche Krystalle.

Trinitromethan (Nitroform) $CHN_3O_6 = CH(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms (SCHISCHKOW, *A.* 103, 364). $C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = C(NO_2)_3H.NH_3 + CO_2$.

Das freie Nitroform bildet weiße, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 15°. Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es NH_3, $NH_2(OH)$, CNH und wenig N_2O (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 172).

Tetranitromethan (Nitrokohlenstoff) $CN_4O_8 = C(NO_2)_4$. *Bildung.* Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure (SCHISCHKOW, *A.* 119, 248). — Weiße, bei 13° schmelzende Krystalle, die bei 126° unzersetzt sieden. Unlöslich in Wasser; nicht entzündlich.

Chlornitromethan $CH_2(NO_2)Cl$. *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser (TSCHERNIAK, *B.* 8, 608).

Oel. Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,466 bei 15°. Löslich in 20 Theilen H_2O, leicht löslich in Kalilauge.

Chlordinitromethan $CHClN_2O_4 = CHCl(NO_2)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz dieser

Verbindung entsteht beim Behandeln von Chlorbromdinitromethan mit alkoholischem Kali (LOSANITSCH, *B.* 17, 849).

$K.CClN_2O_4$. Grofse, gelbe Krystalle. Explodirt bei 145°. Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in Alkohol. Leitet man Chlor in die wässerige Lösung, so entsteht Dichlordinitromethan.

Dichlordinitromethan $CCl_2N_2O_4 = C(NO_2)_2Cl_2$. *Bildung.* Durch Destillation von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit koncentrirter HNO_3 (MARIGNAC, *A.* 38, 16). Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Chlordinitromethan (LOSANITSCH, *B.* 17, 849).

Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über 100°; spec. Gew. = 1,685 bei 15°.

Trichlornitromethan (Chlorpikrin) $C(NO_2)Cl_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 66, 241). Bei der Destillation von Weingeist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ *A.* 101, 212). Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Chloral (KEKULÉ, *A.* 106, 144) oder auf $CHCl_3$ (MILLS, *A.* 160, 117).

Darstellung. 45 Theile frischer Chlorkalk, mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, *A.* 139, 111).

Flüssig. Siedep.: 112,8° bei 743 mm (COSSA, *J.* 1872, 298); 111,91° (kor.); spec. Gew. = 1,69225 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 198. Fast unlöslich in Wasser. 1 Vol. Alkohol (von 80,5 %) löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (COSSA). Besitzt einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin. Giebt mit KCy: $C(NO_2)ClCy_2$. Giebt mit Natriumalkoholat Orthokohlensäureäther und mit alkoholischem Ammoniak Guanidin. Verhalten gegen Kaliumdisulfit: GEISSE, *A.* 109, 284.

Verbindung $C(NO_2)Cl_3.2H_2S + 23H_2O$: FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 23.

Bromnitromethan $CH_2(NO_2)Br$. *Bildung.* Aus Natriumnitromethan und Brom (TSCHERNIAK, *A.* 180, 128).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: 143—144°. In Wasser unlöslich. Starke Säure. Das Kalisalz giebt mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin) Dibromnitromethan.

Bromdinitromethan $CHBrN_2O_4 = CHBr(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Destilliren von α-Dibromcampher mit koncentrirter Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 558). Das Kaliumsalz entsteht aus Bromdinitromethan und alkoholischem Kali (K., Spl.) und aus Dibromdinitromethan und alkoholischem Kali (VILLIERS, *Bl.* 37, 452; LOSANITSCH, *B.* 16, 51). — Stechend riechendes Oel. Sehr unbeständig; zersetzt sich unter Bildung von CBr_4.

$K.CBr(NO_2)_2$. Trikline, gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. = 1,25 bei 14° (V.). Explodirt gegen 147—150°. Liefert mit Säuren Dibromdinitromethan (LOSANITSCH); scheidet mit Säuren Bromdinitromethan und CBr_4 aus (KACHLER, SPITZER, *B.* 16, 1312). Wird von SO_2, von Natriumamalgam oder von Zink und Alkali zerlegt nach der Gleichung: $CHBr(NO_2)_2 + H_{12} = CNH + NH_3 + HBr + 4H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 41, 282). Mit Schwefelammonium entsteht Dinitromethan.

Bromtrinitromethan (Bromnitroform) $CBrN_3O_6 = C(NO_2)_3Br$. *Bildung.* Aus Nitroform und Brom am Sonnenlicht (SCHISCHKOW, *A.* 119, 247). — Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spec. Gew. = 2,8.

Dibromnitromethan $CH(NO_2)Br_2$. *Bildung.* Aus Bromnitromethan mit Brom und Kali (TSCHERNIAK, *A.* 180, 130). — Aeufserst stechend riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 155—160°. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge.

Dibromdinitromethan $CBr_2N_2O_4 = CBr_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von s-Tribromanilin mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 472). Beim Erhitzen von Aethylenbromid (VILLIERS, *Bl.* 37, 452), Bromphenol oder Dibrom-p-Toluidin (LOSANITSCH, *B.* 16, 51, 2731) mit rauchender Salpetersäure. — Schwach grünlichgelbes Oel. Riecht erstickend und die Augen zu Thränen reizend. Mit Wasserdämpfen flüchtig; destillirt nicht unzersetzt. Entwickelt oberhalb 50° Brom. Erstarrt einige Grade über 0° krystallinisch. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Weingeist. Löst sich in Alkalien unter Bildung von gelben, explosiven Salzen $Me.CBr(NO_2)_2$. Wird von $Zn + HCl$ nicht reducirt. Mit Natrium-

amalgam entsteht nur das Salz $CBr(NO_2)_2.Na$ (L.). Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium NH_4Br.

Tribromnitromethan (Brompikrin) $C(NO_2)Br_3$. *Bildung.* Aus Pikrinsäure und Bromkalk (STENHOUSE, *A.* 91, 307; GROVES, BOLAS, *A.* 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 122). — *Darstellung.* 4 Thle. CaO werden mit 50 Thln. H_2O übergossen, nach dem Erkalten, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Thl. Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen und im Vakuum unzersetzt sieden. Spec. Gew. = 2,811 bei 12,5° (B., G.). Giebt mit Brom: CBr_4.

Chlorbromdinitromethan $CClBrN_2O_4 = CClBr(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes von Bromdinitromethan (LOSANITSCH, *B.* 17, 848).

Gelbliches, erstickend riechendes, schweres Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Kalilauge Chlordinitromethan.

Chlordibromnitromethan $CCl(NO_2)Br_2$. *Bildung.* Durch Lösen von $CH_2(NO_2)Cl$ in Kali und Versetzen mit Brom (TSCHERNIAK, *B.* 8, 610).

Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich.

Chlordicyannitromethan $C_3ClN_3O_2 = C(CN)_2Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit KCy und Alkohol (BASSETT, *Z.* 1866, 590). — Wurde nicht rein erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung $3C_3ClN_3O_2.4AgNO_3$ als orangefarbenes Pulver nieder. — $C_3ClN_3O_2.3PbO$.

2. Derivate des Aethans C_2H_6.

Nitroäthan $C_2H_5NO_2 = CH_3.CH_2.NO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in etwa gleicher Menge (V. MEYER, *A.* 171, 1; 175, 88). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit und Aldehyd (LAUTERBACH, *B.* 11, 1225).

Darstellung. In, durch Kochsalz und Eis gekühltes, Aethyljodid trägt man langsam die theoretische Menge (im Dunkeln bei 30–40° getrocknetes) Silbernitrit ein, indem man nach jedem Zusatz das Gefäſs verschlieſst und umschüttelt. Bei jeder Erwärmung des Gemisches wird das Gefäſs sofort wieder ins Kältegemisch gebracht. Das Schütteln wird lange fortgesetzt; dann lässt man das Gefäſs einen Tag lang in kaltem Wasser stehen und destillirt hierauf erst aus dem Wasserbade und dann im Oelbade. Das unter 100° Siedende wird mit etwas $AgNO_2$ behandelt und wieder destillirt. Hierbei wird zugleich ein bei 29—30° siedendes Nebenprodukt $C_2H_5.NO_2$ (?) erhalten (KISEL, *Ж.* 14, 227).

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113—114° bei 737,1 mm; spec. Gew. = 1,0583 bei 13° (M.). Siedep: 111—113° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,0796 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 652. Verhält sich wie eine schwache Säure; giebt mit alkoholischem Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von $C_2H_4(NO_2)Na$, aus dem durch doppelte Umsetzung andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimatlösung das schön krystallisirende $C_2H_4(NO_2)HgCl$. Das Natriumsalz ist in Wasser äuſserst löslich, aber sehr schwer in Alkohol (charakteristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Für sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von NH_3, HNO_2 ... Beim starken Erhitzen explodirt es. Von Eisenchlorid wird das Natriumsalz blutroth gefärbt.

Nitroäthan wird von Natriumamalgam in Isoäthylnitrolsäure übergeführt. Durch Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin über. Mit konzentrirter HCl auf 140° erhitzt zerfällt es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 163). Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethylendisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$. Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER, *B.* 7, 1620). Acetylchlorid wirkt lebhaft auf Natriumnithroäthan ein und erzeugt salzsaures Hydroxylamin und eine ölige Säure, die durch $FeCl_3$ kirschroth gefärbt wird, vielleicht Diacethydroxamsäure $N(C_2H_3O)_2HO$ (KISEL, *Ж.* 14, 43). Mit Benzoylchlorid entsthehen NaCl, Dibenzhydroxamsäure und Diacethydroxamsäure (?). Diese Säure liefert ein krystallinisches Kaliumsalz, das sich leicht in Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol löst. Ihr Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag (KISEL). Aus Nitroäthan, Benzaldehyd und $ZnCl_2$ entsteht die Verbindung $C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3$.

Aethylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3 = CH_3.CH(NO_2)(NO)$. *Bildung.* Aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin, bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und sal-

petriger Säure (MEYER, *A.* 175, 98). $CH_3.CH(NO_2) + HNO_2 = CH_3.CH(NO_2)(NO) + H_2O$. Aethylnitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, auch nicht, wenn mit H_2SO_4 versetztes Nitroäthan zu KNO_2 gegossen wird.

Darstellung. Zu 6 ccm Nitroäthan, das in einem Glascylinder befindlich ist, fügt man einige klare Eisstücke und dann 15 ccm Kalilösung (enthaltend 6,7 g KOH) und schüttelt bis zu völliger Lösung. Dann füllt man die Lösung in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt ein und gießt 15 ccm Natriumnitritlösung (mit 8 g $NaNO_2$) hinzu. Durch eingelegte Eisstücke hält man die Lösung auf 0°, fügt verdünnte H_2SO_4 hinzu, bis die Lösung hellgelb oder farblos wird und salpetrige Säure entwickelt. Dann macht man die Lösung durch KHO alkalisch, fügt wieder H_2SO_4 hinzu, übersättigt abermals mit Kali und wiederholt dies abwechselnd dreimal. Endlich wird mit H_2SO_4 schwach angesäuert und dreimal mit $^1/_6$ des Volumens Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 329).

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorhombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aether). Schmeckt stark süfs, reagirt sauer; schmilzt bei 81—82° unter voller Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoff: $2CH_3.CH(NO_2)(NO) = 2CH_3.CO_2H + NO_2 + N_3$. — PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 170). Natriumamalgam liefert erst Aethylazaurolsäure und dann Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger koncentrirter H_2SO_4 übergossen, zerfällt in Stickoxydul und Essigsäure. Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Mit Alkalien färbt sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

Isoäthylnitrolsäure $C_2H_4N_2O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitroäthan, bei 0°, mit Natriumamalgam (KISEL, *Ж.* 15, 91). Man lässt 24 Stunden bei 0° stehen, übersättigt dann bei — 10° mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus $CHCl_3$ umkrystallisirt.

Prismen oder Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 75°. Riecht fruchtartig. Reagirt sauer und liefert mit Alkalien feste Salze. Löst sich in Alkalien ohne Rothfärbung.

Aethylazaurolsäure (Nitrosoazoäthan) $(C_2H_4N_2O)_2 = CH_3.CH(NO).N_2.CH(NO).CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylnitrolsäure (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 330) oder von Dinitroäthan (TER MEER, *A.* 181, 14) mit Natriumamalgam.

Darstellung. Die Lösung von je 2 g Aethylnitrolsäure in 10 ccm Wasser wird in ein Kältegemisch aus Kochsalz und Eis gebracht und allmählich mit 45 g fünfprocentigem Natriumamalgam versetzt. Dann wird die von Quecksilber abgegossene Lösung, unter starker Kühlung, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert. Die gefällte Aethylazaurolsäure wird abgesaugt, über H_2SO_4 getrocknet und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Gelbe, fein verfilzte Nadeln; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, orangerothen Prismen. Schmilzt unter Verpuffung bei 142°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$, C_6H_6 und Ligroin. Löst sich in Alkalien mit intensiv orangerother Farbe; die gelbrothe Lösung in NH_3 hinterlässt, beim Verdunsten an der Luft, Krystalle der freien Säure. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Zn- und Pb-Salzen intensiv gelbe Niederschläge. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Hydroxylamin, Aethylleukazon, unter Entwickelung von Stickoxydul und Stickstoff. Aethylleukazon entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirtem NH_3 auf Aethylazaurolsäure, während Kali oder Natron fast gar keine Einwirkung zeigen. Natriumamalgam erzeugt NH_3 und Aethylleukazon. $C_4H_8N_4O_2 + H_4 = C_4H_7N_3O + NH_3 + H_2O$. Beim Erhitzen für sich zerfällt Aethylazaurolsäure in Stickstoff, N_2O und Aethylleukazon. Mit Chromsäuregemisch erhält man CO_2 und Essigsäure.

Aethylleukazon $C_4H_7N_3O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylazaurolsäure für sich oder beim Kochen mit Essigsäure oder verdünnter HCl; beim Behandeln von Aethylazaurolsäure mit koncentrirtem NH_3 oder mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 341).

Atlasglänzende Spiefse. Schmelzp.: 158—158,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen. — $Ba(C_4H_6N_3O)_2$ (bei 100°). Pulver. — $C_4H_7N_3O.AgNO_3$. Krystallinisch. Schwer löslich in heifsem Wasser. Sehr beständig. — $(C_4H_7N_3O)_2.H_2SO_4$. Glänzende durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 161,5°. Löslich in Alkohol von 90%.

Dinitroäthane $C_2H_4N_2O_4$. 1. Unsymmetrisches $CH_3.CH(NO_2)_2$. *Bildung.* Bromnitro- oder Dibromnitroäthan, mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt,

giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium (TER MEER, *A.* 181, 1). $C_2H_4Br(NO_2$ $+ KNO_2 + KHO = C_2H_3(NO_2)_2K + KBr + H_2O$. Beim Behandeln von Propion $(C_2H_5)_2CO$ mit koncentrirter Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 504).

In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185—186° (kor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd. — Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz $CH_3.C(NO_2)_2K$ bildet gelbe, monokline Krystalle, die in kaltem Wasser oder Alkohol ziemlich schwer löslich sind; explodirt heftig durch den Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz Aethylazaurolsäure. — $CH_3.C(NO_2)_2.Ag$. Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

2. Symmetrisches (Aethylennitrit) $CH_2(NO_2).CH_2(NO_2)$. *Bildung.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, in welchen gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, *J.* 1864, 480).

Vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 37,5°. Sublimirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Chlordinitroäthan $C_2H_3ClN_2O_4 = CH_3.CCl(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, *B.* 12, 677). — Flüssig.

Trichlortrinitroäthan $C_2Cl_3(NO_2)_3$ (?). Siehe Trichlornitroäthylen $C_2Cl_3(NO_2)$.

Tetrachlordinitroäthan $C_2Cl_4N_2O_4 = C_2Cl_4(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus C_2Cl_4 und flüssiger Untersalpetersäure (aus As_2O_3 und HNO_3 bereitet) bei 110—120° (KOLBE, *B.* 2, 326).

Krystallisirt aus Alkohol in federähnlichen Krystallen. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei 140°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Mit mäfsig koncentrirtem, alkoholischem Kali entsteht ein krystallisirtes Salz $C_2Cl_3(NO_2)_2.OK$ (HOCH, KOLBE, *J. pr.* [2] 4, 60).

Bromnitroäthan $C_2H_4BrNO_2 = CH_3.CH(NO_2)Br$. *Darstellung.* Nitroäthan wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in zwei Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, *A.* 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei 146—147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; ihre Salze zersetzen sich schon in der Kälte, unter Bildung von Brommetall.

Bromdinitroäthan $C_2H_3BrN_2O_4 = CH_3.CBr(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER, *A.* 181, 15).

Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali $C_2H_3(NO_2)_2K$.

Dibromnitroäthan $C_2H_3Br_2NO_2 = CH_3.C(NO_2)Br_2$. *Bildung.* Nitroäthan wird mit vier Atomen Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung. Die alkalische Lösung, mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, *B.* 7, 1313). Aethylnitrolsäure wird mit Kali und Brom behandelt: $CH_3.CH(NO_2)(NO)$ $+ 4Br = CH_3.C(NO_2)Br_2 + HBr + NOBr$. Giefst man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entsteht nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Bromnitro- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als stärkere Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht daher Bromnitroäthankalium $[C_2H_4(NO_2)K + C_2H_4Br(NO_2) = C_2H_5(NO_2)$ $+ C_2H_3KBr(NO_2)]$ und Letzteres reagirt sofort mit Brom: $C_2H_3KBr(NO_2) + Br_2$ $= C_2H_3(NO_2)Br_2 + KBr$ (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 114).

In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Trichlornitroäthylenbromid $C_2Cl_3Br_2NO_2 = CCl_2Br.CClBr(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlornitroäthylen mit Brom auf 140—150° (HOCH, *J. pr* [2] 6, 95).

Krystalle. Zersetzt sich bei 120° unter Abgabe mit Brom.

3. Derivate des Propans C_3H_8.

Nitropropane $C_3H_7NO_2$. 1. α-Nitropropan $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$. *Bildung.* Aus Propyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, *A.* 171, 36).

Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 125—127° (M.). Siedep.: 125—129° bei 736 mm.; spec. Gew. = 1,0345 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 653. — $Na.C_3H_6NO_2$. Weifses Pulver.

Propylnitrolsäure $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.CH_2.CH(NO_2)(NO)$. *Bildung.* Aus α-Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, *A.* 175, 114). Aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, *B.* 9, 395).

Prismen, in Wasser und Aether sehr löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig. Propylnitrolsäure schmeckt süfs, beifsend. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul.

Propylazaurolsäure $(C_3H_6N_2O)_2 = CH_3.CH_2.CH(NO).N_2.CH(NO).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Propylnitrolsäurelösung mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, *A.* 214, 333).

Rothe, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 127,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich als Aethylazurolsäure.

2. β-Nitropropan $CH_3.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Isopropyljodid und Silbernitrit (MEYER, *A.* 171, 39).

Siedep.: 115—118° (*M.*). Siedep.: 110—118° bei 738 mm; spec. Gew. = 1,0325 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 654. Erstarrt mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit koncentrirtem HCl auf 100° total zerstört.

3. Isonitropropan $C_3H_7NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Nitropropan, bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Silbernitrit (KISEL, *Ж.* 16, 135).

Flüssig. Siedep.: 43—44°. Wird von HCl heftig angegriffen. Uebergiefst man es, im Kältegemisch, mit einer Lösung von Salzsäuregas in Aether, so tritt leicht heftige Reaktion ein, die man durch 24stündiges Stehen in Eis hemmt. Es scheidet sich NH_4Cl aus, und im Aether gelöst bleibt das Salz $C_3H_3NO_2.HCl = (CHO)_2.C:NH.HCl$ (?) (KISEL, *Ж.* 16, 138). Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heifsem Ligroïn, fast gar nicht in kaltem. Es krystallisirt in Tafeln. Schmelzp.: 96°. Mit Ag_2O scheidet das Salz sofort AgCl aus und liefert Oxalsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht NH_3, und es enstehen KCN und Oxalsäure.

Pseudopropylnitrol $C_3H_6N_2O_3 = CH_3.C(NO_2)(NO).CH_3$. *Darstellung.* Pseudonitropropan wird mit KNO_2 versetzt und verdünnte H_2SO_4 zugesetzt, wobei die Flüssigkeit sich tiefblau färbt (MEYER, *A.* 175, 120).

Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf, in Wasser vertheiltes, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidung von $NaNO_2$.

Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β-Nitropropan mit Natriumamalgam, bei 0°, entsteht ein Körper, $C_3H_6N_2O_3$, der sich ganz wie Pseudopropylnitrol verhält, aber bei 68° schmilzt (KISEL, *Ж.* 15, 93).

Dinitropropane $C_3H_6N_2O_4$. 1. α-Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Bromnitropropan, alkoholischem Kali und KNO_2 (TER MEER, *A.* 181, 19). Bei der Oxydation von Butyron $(C_3H_7)_2CO$ durch Salpetersäure (CHANCEL, *Bl.* 31, 503; vgl. *A.* 52, 296; 64, 331; KURTZ, *A.* 161, 208).

Bei 189° (kor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 22,5°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniaksalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (Ch.). — $K.C_3H_5N_2O_4$. Seideglänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (K.).

2. β-Dinitropropan $CH_3.C(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Pseudopropylnitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 147). Bei zehntägigem Kochen von Isobuttersäure oder auch von Isovaleriansäure (aus Valerianawurzel bereitet) mit HNO_3 (BREDT, *B.* 15, 2322).

Campherartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (kor.) unzersetzt sieden. In Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin.

Dichlordinitropropan $C_3H_4Cl_2N_2O_4 = C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Allylendichlorid (durch Zerlegung von Butyrchloral entstanden, S. 184) und rauchender Salpetersäure (PINNER, *A.* 179, 49).

Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure: $C_3H_5Cl_3$ (Siedep.: 177—180°, = $CH_3.CHCl.CHCl_2$?), $C_3H_4Cl_3.NH_2$ und **Trichlornitropropan** $C_3H_4Cl_3(NO_2)$ (Siedep.: 190—195°).

Bromnitropropane $C_3H_6BrNO_2$. 1. α-Bromnitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)Br$ entsteht, neben Dibromnitropropan, aus Nitropropan mit Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 116). — Bei 160—165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

2. β-Bromnitropropan $CH_3.C(NO_2)Br.CH_3$. *Bildung.* Aus Pseudonitropropan,

Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 112). — In Alkalien unlösliches Oel, von stechendem Geruch. Siedep.: 148—150°.

Dibromnitropropan $C_3H_5Br_2NO_2 = CH_3.CH_2.C(NO_2)Br_2$. *Bildung.* Aus Bromnitropropan, Kali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, *A.* 180, 118). — In Kali unlösliches, bei 184—186° siedendes Oel. Liefert mit Hydroxylamin Propylnitrolsäure und HBr.

4. Derivate der Butane C_4H_{10}.

a. Derivate des Normalbutans.

Nitrobutane $C_4H_9NO_2$. 1. α-Nitrobutan $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2(NO_2)$. *Bildung.* Aus Normalbutyljodid und Silbernitrit (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083).

Siedep.: 151—152° (kor). Siedep.: 145—151° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 656.

2. β-Nitrobutan $CH_3.CH_2.CH(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus sekundärem Butyljodid und Silbernitrit (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 134). — Siedet bei etwa 140°.

Pseudobutylnitrol $C_4H_8N_2O_3 = CH_3.C(NO_2)(NO).C_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Nitrobutan, Kali, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 136).

Weifses Pulver; krystallisirt aus $CHCl_3$ in Prismen. Schmilzt bei 58° zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich.

Normalbutylnitrolsäure $C_3H_7.CH(NO_2)(NO)$. Oel (ZÜBLIN, *B.* 10, 2084).

Dinitrobutane $C_4H_8N_2O_4$. 1. α-Dinitrobutan $C_3H_7.CH(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus α-Bromnitrobutan, wässeriger Kalilauge, KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (ZÜBLIN, *B.* 10, 2085).

Nicht flüchtiges Oel. Die Salze sind nicht explosiv.

$K.C_4H_7(NO_2)_2$. Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. — $Ag.C_4H_7(NO_2)_2$. Tiefgelbe Blätter (aus heifsem Wasser) mit blauviolettem Dichroismus.

Dasselbe Dinitrobutan (?) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den unterhalb 175° destillirenden Antheil des rohen Caprons $(C_5H_{11})_2CO$ (aus Gährungscapronsäure) CHANCEL, *J.* 1882, 454).

2. β-Dinitrobutan $CH_3.CH_2.C(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butylpseudonitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit Chromsäure (MEYER, *B.* 9, 701). Bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure (aus Fuselöl bereitet) mit HNO_3 (BREDT, *B.* 15, 2324).

Indifferentes Oel. Siedep.: 199° (kor.), giebt mit Sn und HCl: Hydroxylamin und das Keton $CH_3.CO.C_2H_5$.

Bromnitrobutan $C_3H_7.CHBr(NO_2)$. Siedep.: 180—181° (kor.) ZÜBLIN, *B.* 10, 2085).

Bromdinitrobutan $C_3H_7.CBr(NO_2)_2$. Nicht flüchtiges Oel (ZÜBLIN, *B.* 10, 2086).

Dibromnitrobutan $C_3H_7.CBr_2(NO_2)$. Siedep.: 203—204° (kor.) (ZÜBLIN, *B.* 10, 2085).

b. Derivate des Trimethylmethans.

Nitroisobutane $C_4H_9NO_2$. 1. α-Nitroisobutan $(CH_3)_2.CH.CH_2.NO_2$. *Bildung.* Aus Isobutyljodid und Silbernitrit (DEMOLE, *A.* 175, 142).

Siedet bei 137—140° (D.). Siedep.: 137—144° bei 757 mm; spec. Gew. = 1,0083 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 657. Giebt mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

2. Tertiäres Nitrobutan $(CH_3)_3.C.NO_2$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Trimethylcarbinolnitrit, bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbernitrit (TSCHERNIAK, *A.* 180, 155).

Siedep.: 110—130°. Unlöslich in Kali. Giebt mit salpetriger Säure kein Nitrol.

Isobutylnitrolsäure $C_4H_8N_2O_3 = (CH_3)_2CH.CH(NO_2)(NO)$. *Bildung.* Aus Nitroisobutan, Kalilauge, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (DEMOLE, *A.* 175, 146). — Syrup. Färbt sich mit Alkalien orangeroth.

Dinitroisobutan $C_4H_8N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Bromnitroisobutan, Kalilauge, KNO_2 und verdünnter H_2SO_4 (ZÜBLIN, *B.* 10, 2087). — Nicht flüchtiges Oel. Die Salze $K.C_4H_7(NO_2)_2$ und $Ag.C_4H_7(NO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ sind nicht explosiv.

Nitroisobutan giebt mit Kali und Brom einen öligen Niederschlag von Isonitrobutan, **Brom- und Dibromnitroisobutan.** — $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)Br$ ist ölig; Siedep.: 173—175° (kor.) (ZÜBLIN); in Natron leicht löslich. — $(CH_3)_2.CH.C(NO_2)Br_2$ ist ebenfalls ölig, aber in Wasser und Natron unlöslich; Siedep.: 180—185° (DEMOLE).

Bromdinitroisobutan $C_4H_7BrN_2O_4 = (CH_3)_2.CH.C(NO_2)_2Br$. *Bildung.* Aus Dinitroisobutan, Kalilauge und Brom (ZÜBLIN, *B.* 10, 2088). — Campherähnlich. Schmelzp.: 38°.

IV. Alkohole.

A. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Als Alkohole bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. Es sind gröſstentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit in Wasser, mit steigendem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. $C_nH_{2n+1}Cl + H_2O = C_nH_{2n+1}.OH + HCl$. Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Salzsäure eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken: $C_nH_{2n+1}.OH + HCl = C_nH_{2n+1}Cl + H_2O$, d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die Wirkung der Salzsäure durch einen Zusatz von Base (Ag_2O, PbO) zum Wasser, oder man stellt zunächst den Ester einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Behandeln mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:

$$C_nH_{2n+1}Cl + \underset{\text{essigsaures Kali}}{C_2H_3KO_2} = KCl + C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1} \text{ und}$$

$$C_2H_3O_2.C_nH_{2n+1} + KHO = KC_2H_3O_2 + C_nH_{2n+1}.OH.$$

Die Alkohole entstehen beim Behandeln der Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} mit salpetriger Säure, wobei indes der frei werdende Alkohol meist sofort von der salpetrigen Säure angegriffen wird und gleichzeitig Stickstoff entweicht.

$$C_2H_5.NH_2 + H_2O + NHO_2 = C_2H_5.OH + NH_3.HNO_2.$$

$$C_2H_5.OH + HNO_2 = NO.OC_2H_5 + H_2O \text{ und } NH_3.HNO_2 = 2H_2O + N_2.$$

Alkohole können auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasser erhalten werden (s. u.).

Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie diese verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, unter Wasseraustritt, aber die Bildung dieser Verbindungen — zusammengesetzte Aether (Ester) genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, durch die ganze Masse beider Komponenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die Eigenschaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt: in dem salzsauren Aethylester wird z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäureester brausen nicht mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammengesetzten Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

Mit einer einbasischen Säure können die Alkohole nur eine Reihe von neutralen Estern bilden. $C_2H_5.OH + HNO_3 = NO_3.C_2H_5 + H_2O$. Mit einer zweibasischen Säure sind zwei Verbindungen möglich: ein neutraler Ester und eine Aethersäure: I. $H_2SO_4 + 2C_2H_5.OH = SO_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O$. — II. $H_2SO_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Diese Aethersäuren sind meist unbeständige Verbindungen, welche durch Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und die Säure zerfallen. Ihre Salze sind gröſstentheils leicht löslich in Wasser. Mit einer dreibasischen Säure vermag ein Alkohol drei Verbindungen zu bilden: einen neutralen Ester, eine einbasische und eine zweibasische Aethersäure:

$$PO(OC_2H_5)_3 \quad OH.PO(OC_2H_5)_2 \quad (OH)_2.PO.OC_2H_5.$$

In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle vertreten werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektropositive Metalle, wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch Wasser zersetzt in Alkali und Alkohole.

Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als primäre, sekundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe $R.CH_2.OH$ (wo R ein beliebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über: $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam (Würtz, *A.* 123, 140; Friedel, *Bl.* 4 [1862] [1], 18). $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2(OH)$.

Statt der Aldehyde können auch Säureanhydride benutzt werden, welche durch das Natriumamalgam offenbar zunächst zu Aldehyde reducirt werden.

$$(CH_3.CH_2.CO)_2O + H_2 = CH_3.CH_2.CHO + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Auch durch Behandeln eines Gemenges von Säurechlorid und Säuresalz mit Natriumamalgam können Alkohole gebildet werden, weil hierbei zunächst ein Säurehydrid gebildet wird.

$$C_3H_7.COCl + C_3H_7.CO_2.Na = (C_3H_7.CO)_2O + NaCl,$$
$$(C_3H_7.CO)_2O + H_2 = C_3H_7.CHO + C_3H_7.CO_2H.$$

In Folge der Anwesenheit von Säurechlorid erhält man aber nicht sowohl den Alkohol, als einen Säureester, im obigen Beispiele also den Buttersäureester.

$$C_3H_7.CHO + H_2 + C_3H_7.CO.Cl = C_3H_7.CH_2.OCO.C_3H_7 + HCl.$$

Mehrere primäre Alkohole (Aethylalkohol, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol) entstehen bei der Gährung von Zuckerarten (und auch von Glycerin).

In der Natur finden sich primäre Alkohole (Methylalkohol, Hexyl-, Oktylalkohol, die Alkohole $C_{16}H_{34}O$, $C_{27}H_{56}O$, $C_{30}H_{62}O$) aber fast nie frei, sondern meist an organische Säuren gebunden, in ätherischen Oelen und Wachsarten.

Für die Darstellung primärer Alkohole (namentlich der höheren Glieder der Reihe) aus Aldehyden, benutzt man als Reduktionsgemisch vortheilhafter ein Gemisch von Eisessig und Zinkstaub. Hierbei entstehen natürlich die Essigsäureester der Alkohole (s. Normaldekylalkohol $C_{10}H_{22}O$).

Die primären Alkohole verbinden sich bei 150—175° mit Kalk und Baryt. Die Barytverbindungen zersetzen sich bei 300° in Wasserstoff und Alkylene C_nH_{2n}. Beim Erhitzen der Kalkverbindungen entweicht Wasserstoff, aber es entstehen keine Alkylene, sondern flüchtige Oele (DESTREM, *J.* 1880, 591).

Die sekundären Alkohole $R.CH(R_1).OH$ entstehen: 1. durch Wasserstoffanlagerung (vermittelst Wasser und Natriumamalgam) an Ketone.

$$(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH.OH.$$

Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt, welche ihrerseits einer weiteren Oxydation fähig sind (s. Ketone).

$$(CH_3)_2.CH.OH + O = (CH_3)_2.CO + H_2O.$$

2. Durch Zusammenbringen von Aldehyden $C_nH_{2n}O$ mit Zinkalkylen und Zerlegen der gebildeten Verbindungen durch Wasser.

$CH_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5$ und $CH_3.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = CH_3.CH(C_2H_5).OH + ZnO + C_2H_6$. Die Reaktion verläuft glatt nur mit Zinkmethyl und Zinkäthyl. Schon beim Zinkpropyl erfolgt daneben einfach eine Reduktion des Aldehyds zu dem entsprechenden Alkohol. So erhält man aus Oenanthol $C_7H_{14}O$ und Zinkpropyl zwar Propylhexylcarbinol $C_{10}H_{22}O$, aber daneben auch Heptylalkohol. $C_6H_{13}.CHO + Zn(C_3H_7)_2 = C_6H_{13}.CH_2.O.ZnC_3H_7 + C_3H_6$ und $C_6H_{13}.CH_2.O.Zn.C_3H_7 + H_2O = C_6H_{13}.CH_2.OH + ZnO + C_3H_8$.

Bei den haloïdsubstituirten Aldehyden gelingt diese Reaktion nur mit Zinkmethyl. So entstehen aus Chloral $CCl_3.CHO$ und Zinkmethyl: Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$ und aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ und Zinkmethyl: Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(OH).CH_3$. Alle Homologen des Zinkmethyls bewirken aber nur eine Reduktion des substituirten Aldehyds in den zugehörigen Alkohol (GARZAROLLI, *A.* 223, 162). Aus Chloral und Zinkäthyl resultirt schliefslich (nach dem Zusatz von Wasser) Trichloräthylalkohol. $CCl_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + C_2H_4$ und $CCl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + H_2O = CCl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$. Aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ und Zinkäthyl, Zinkpropyl oder Zinkisobutyl entsteht nur Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$.

Aehnlich ist die Bildung von sekundären Alkoholen aus Ameisensäureestern und Zinkalkylen (oder einfacher mit Alkyljodiden und Zink).

$$H.CO.OCH_3 + 2Zn(C_2H_5)_2 = C_2H_5.CHO + CH_3.OZnB_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2$$
$$= (C_2H_5)_2.CH.OZn.C_2H_5 + CH_3.OZnC_2H_5$$
$$(C_2H_5)_2.CH.OZn.C_2H_5 + 2H_2O = (C_2H_5)_2.CH.OH + Zn(OH)_2 + C_2H_6.$$

Behandelt man den Ameisensäureester mit einem Gemisch aus zwei Alkyljodiden und Zink, so resultirt der entsprechende (dialkylirte) Alkohol:

$$H.CO.OC_2H_5 + CH_3.J + C_2H_5J + Zn_2 = (CH_3)(C_2H_5).CH.OZn.OC_2H_5 + ZnJ_2.$$

Die Haloïdester sekundärer Alkohole entstehen durch direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} mit Haloïdsäuren (die Salzsäureester auch durch Chloriren von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}). Die Jodwasserstoffsäureester werden aufserdem bei der Einwirkung von HJ auf mehratomige Alkohole erhalten (s. S. 208). Alle diese Ester können, wie oben bereits angegeben, in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Bildung von sekundären Alkoholen durch Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} s. unten.

Die tertiären Alkohole $(RR_1R_{11}).C.OH$ entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkradikalen:

I. $CH_3.COCl + (CH_3)_2Zn = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$
II. $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2.OZn.CH_3 + CH_3.ZnCl$
III. $(CH_3)_3.C.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_3.C.OH + ZnO + CH_4$.

Wie es scheint, gelingt die Darstellung der tertiären Alkohole, vermittelst Säurechloriden und Zinkalkylen, nur bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkäthyl (MARKOWNIKOW, Ж. 15, 407). So entsteht aus Zinkpropyl und Acetylchlorid nicht Methyldipropylcarbinol, $C_8H_{18}O$, sondern Methylpropylcarbinol $C_5H_{12}O$, und aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid Dipropylcarbinol $(C_3H_7)_2.CH.OH$.

$$CH_3.COCl + 2Zn(C_3H_7)_2 = CH_3.CHCl.OZn.C_3H_7 + Zn(C_3H_7)_2 + C_3H_6$$
$$= CH_3.CH(C_3H_7).OZnC_3H_7 + ClZn.C_3H_7 + C_3H_6 \text{ und}$$
$$CH_3.CH(C_3H_7).OZn.C_3H_7 + H_2O = CH_3.CH(C_3H_7).OH + ZnO + C_3H_8.$$

Auch bei der Wechselwirkung von haloïdsubstituirten Säurebromiden und Zinkalkylen entstehen tertiäre Alkohole: aus α-Brompropionylbromid und Zinkmethyl entsteht z. B. Dimethylisopropylcarbinol. Man kann bei dieser Reaktion annehmen, dass zunächst ein Keton gebildet wird. (Aus Säurechloriden und Zinkalkylen können auch Ketone [s. d.] dargestellt werden).

I. $CH_3.CHBr.COBr + 2Zn(CH_3)_2 = CH_3.CHBr.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + CH_3.ZnBr$.
II. $CH_3.CHBr.C(CH_3)_2.OZnCH_3 = CH_3.CO.CH(CH_3)_2 + CH_3.ZnBr$.

Dann wird das gebildete Keton in ein Derivat des tertiären Alkohols umgewandelt.
$CH_3.CO.CH(CH_3)_2 + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2.C(O.ZnCH_3).CH(CH_3)_2$ und $(CH_3)_2.C(O.ZnCH_3).CH(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3)_2 + ZnO + CH_4$ (KASCHIRSKY, Ж. 13, 73). — Mit Bromacetylbromid kann nur ein sekundärer Alkohol entstehen. $CH_2Br.COBr + 2Zn(C_2H_5)_2 = CH_2Br.C(C_2H_5)_2.OZnC_2H_5 + C_2H_5.ZnBr$; — $CH_2Br.C(C_2H_5)_2.OZnC_2H_5 = CHO.CH(C_2H_5)_2 + C_2H_5ZnBr$; — $CHO.CH(C_2H_5)_2$ (Diäthylessigsäurealdehyd) $+ Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5).CH(O.ZnC_2H_5)CH(C_2H_5)_2$; — $(C_2H_5).CH(O.ZnC_2H_5)CH(C_2H_5)_2 + H_2O = (C_2H_5).CH(OH).CH(C_2H_5)_2 + ZnO + C_2H_6$.

Viel einfacher ist es jedoch, die Bildung der tertiären Alkohole in der Weise zu erklären, dass man zunächst annimmt, es entstehe ein Additionsprodukt des Säurechlorides an das Zinkradikal und in diesem werde dann das Haloïd gegen Alkyl ausgewechselt (BOGOMOLETZ, A. 209, 88). I. $CCl_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CCl_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$; — II. $CCl_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)_2 = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)Cl$; — III. $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + H_2O = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OH + ZnO + CH_4$.

Bei allen Reaktionen zwischen Zinkalkylen und Säurechloriden muss das Produkt zunächst längere Zeit in der Kälte stehen bleiben, ehe man es durch Wasser zersetzt; widrigenfalls ist die Ausbeute an Alkohol sehr gering. Der Grund hiervon ist der, dass das zunächst entstandene Additionsprodukt von Zinkalkyl an Säurechlorid nur langsam das Haloïd gegen Alkyle auswechselt. Wartet man diese Umsetzung nicht ab, giebt man zum Additionsprodukt sofort Wasser, so erhält man keinen tertiären Alkohol, sondern ein Keton. $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$ und $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2.CO + HCl + ZnO + CH_4$.

Alkohole, sowie deren Ester, werden ferner gebildet durch direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freien Kohlenstoff oder an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder sekundärer Alkohol (resp. Ester):

$$CH_3.CH:CH_2 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_3$$
$$CH_3.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2.CHJ$$
$$(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_3.$$

Eine direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit Wasser gelingt nicht; eine solche Anlagerung kann nur durch Vitriolöl vermittelt werden. Dieses absorbirt nämlich leicht Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und erzeugt Aetherschwefelsäuren. $(CH_3)_2.C:CH_2 + H_2SO_4 = [(CH_3)_3.C]HSO_4$. Wird das entstandene Produkt mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Schwefelsäure und Alkohol. $[(CH_3)_3.C]HSO_4 + H_2O = (CH_3)_3.C(OH) + H_2SO_4$.

Durch diese Reaktion können primäre Alkohole in sekundäre und tertiäre Alkohole umgewandelt werden. So liefert der Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2.OH$, beim Behandeln mit Vitriolöl Propylen $CH_3.CH:CH_2$ und dieses wird von Vitriolöl verschluckt unter Bildung von Isopropylschwefelsäure: $CH_3.CH:CH_2 + H_2SO_4 = (CH_3)_2.CH.O.SO_3H$. Wird diese mit Wasser gekocht, so resultirt sekundärer Propylalkohol. $(CH_3)_2.CH.OSO_3H + H_2O = (CH_3)_2.CH.OH + H_2SO_4$. Ebenso lässt sich aus Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CH.$

$CH_3.OH$ Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ darstellen, welches durch Behandeln mit H_2SO_4 in Trimethylcarbinol $(CH_3)_3.C.OH$ übergeführt werden kann.

Mehratomige Alkohole können in einatomige umgewandelt werden, z. B. Glycerin $C_3H_8O_3$ in Isopropylalkohol C_3H_8O; zwar nicht durch direkte Sauerstoffentziehung, wohl aber dadurch, dass man den mehratomigen Alkohol mit einer Haloïdsäure verbindet und dann das Haloïd gegen Wasserstoff austauscht. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O$ und $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + H_4 = (CH_3)_2.CH(OH) + 2HCl$.

Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstoffgehalt, wie primäre und sekundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen als sie selbst im Molekül besitzen. Die Oxydation scheint meist so zu erfolgen, dass zwei der wasserstoffreichsten Kohlenstoffatome mit dem Reste C(OH) verbunden bleiben und ein Keton liefern, das sich weiter oxydirt. Das dritte losgelöste Alkyl wird für sich oxydirt und liefert, wenn es $R.CH_3$ zusammengesetzt ist, eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalt.

$$(CH_3)_2.C(CH_2.CH_2.CH_3).OH + O_3 = (CH_3)_2.CO + CH_3.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

Ist aber das losgelöste Alkyl von der Form $RR_1.CH$, so liefert es bei der Oxydation ein Keton:

$$(CH_3)_2.CH.C(CH_3)_2.OH + O = (CH_3)_2.CO + (CH_3)_2.CH.OH \text{ und}$$
$$(CH_3)_2.CH.OH + O = (CH_3)_2.CO + H_2O.$$

Lässt man völlig entwässerte, tertiäre Alkohole einige Stunden lang mit trockenem Brom und CS_2 stehen, so kann man in dem Gemisch (durch Eingiefsen in Wasser) die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen. Mit primären oder sekundären Alkoholen wird gar keine Schwefelsäure gebildet, oder höchstens Spuren (HELL, URECH, *B.* 15, 1250).

Verhalten der Alkohole gegen Haloïde s. Substitutionsprodukte der Alkohole.

Tertiäre Alkohole unterscheiden sich auch dadurch von den primären und sekundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit Baryt verbinden (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 368). Mit koncentrirter Salpetersäure liefern tertiäre Alkohole Nitroalkylene. Aus Trimethylcarbinol $C(CH_3)_3OH$ entsteht Nitroisobutylen $C_4H_7.NO_2$, aus $C(CH_3)_2(C_2H_5)OH$ entsteht $C_5H_9.NO_2$.

Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die tertiären stets den niedrigsten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die korrespondirenden Ester der isomeren Alkohole.

Sekundäre und tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter als diese in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Die Spaltbarkeit der Alkohole in Wasser und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (durch wasserentziehende Mittel) ist übrigens allen Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ eigen (vgl. S. 139). Nur das Anfangsglied — Methylalkohol — macht hiervon eine Ausnahme, weil der korrespondirende Kohlenwasserstoff CH_2 nicht existirt. Aus Methylalkohol CH_4O wird, durch Wasserentziehung, nur Methyläther C_2H_6O erhalten. Auch Zinkstaub wirkt bei 300—350° auf die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ nur wasserentziehend; doch tritt hier, neben den Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, infolge von Wasserzersetzung, noch Wasserstoff auf. Holzgeist wird von Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt. $CH_4O = CO + H_4$ (JAHN, *B.* 13, 989). Nur primäre Alkohole verbinden sich mit Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäuren.

Der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole kann durch Metalle, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Von Metallen wirken am leichtesten Kalium und Natrium ein und erzeugen Verbindungen $C_nH_{2n+1}.ONa$, welche von Wasser in Alkohole und Alkali zerlegt werden. Die anderen Alkoholate, wie $(C_2H_5O)_2Zn$, entstehen auf indirektem Wege; sie werden in derselben Weise durch Wasser zerlegt.

Die Alkoholderivate, welche durch Vertretung des Wasserstoffes im Hydroxyl durch Alkohol- und Säureradikale, sowie des Wasserstoffes im Alkyl C_nH_{2n+1} durch NH_2 u. s. w. entstehen, sind später beschrieben.

Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ sind dünnflüssig, die mittleren Glieder haben mehr Oelkonsistenz, die höchsten Glieder sind fest, wachsartig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die tertiären Alkohole viel leichter, durch Abkühlen, in den festen Zustand übergehen, als die primären oder sekundären.

Die niederen Homologen lassen sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen; der Butylalkohol verlangt schon 12 Thle. Wasser zur Lösung, der Amylalkohol 40 Thle. Die Löslichkeit in Wasser nimmt also rasch ab; die höheren Homologen sind in Wasser ganz unlöslich. Wie es scheint, sind von isomeren Alkoholen die sekundären Alkohole löslicher

in Wasser als die primären und die tertiären wieder löslicher als die sekundären. Aus der wässerigen Lösung werden die Alkohole durch leichtlösliche Salze (Potasche) wieder abgeschieden.

Bis zum Gliede $C_{16}H_{34}O$ sind die Alkohole unzersetzt flüchtig; die höheren Homologen sind wahrscheinlich im Vakuum unzersetzt destillirbar. Bei den Alkoholen analoger Struktur steigt der Siedepunkt für je CH_2 um etwa 19°; sobald durch den Eintritt von CH_3 an die Stelle eines Wasserstoffatomes eine geradlinige Verlängerung der Kohlenstoffkette eintritt, d. h. sobald der Wasserstoff einer Methylgruppe durch Methyl vertreten wird.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.	Tertiäre Alkohole	Siedep.
CH_4O	66°	C_3H_8O	83°	$C_4H_{10}O$	83°
C_2H_6O	78°	$C_4H_{10}O$	99°	$C_5H_{12}O$	102°
C_3H_8O	97°	$\{CH_3.CH(C_3H_7).OH$	118,5°	$\{CH_3.C(C_2H_5)_2.OH$	122°
$C_4H_{10}O$	117°	$\{(C_2H_5)_2.CH.OH$	116,5°	$\{(CH_3)_2.C(C_3H_7).OH$	123°
$C_5H_{12}O$	137°	$\{CH_3.CH(C_4H_9).OH$	136°	$(C_2H_5)_3.C.OH$	141°
$C_6H_{14}O$	157°	$\{C_2H_5.CH(C_3H_7).OH$	135°	$(CH_3.C_2H_5.C_3H_7).C.OH$	137°

Tritt das Methyl an die Stelle von Wasserstoff in einem Alkyle RCH_2 oder RR_1CH, wird also aus dem primären Alkyl ein sekundäres oder tertiäres, so fällt sofort der Siedepunkt.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	117°	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).OH$	118,5°
$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	108°	$(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).OH$	112,5°

Tertiäre Alkohole	Siedep.
$CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.OH$	123°
$(CH_3)_2.CH.C(CH_3)_2.OH$	117°.

Die (primären) Alkohole verbinden sich mit Kalk und Baryt zu Alkoholaten $Ca(OC_nH_{2n+1})_2$, resp. $Ba(OC_nH_{2n+1})_2$. Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen der wasserfreien Alkohole mit CaO oder BaO auf 110—130°. Sie zerfallen, mit Wasser in Berührung, sofort in Alkohole und Kalk oder Baryt. Sie lösen sich in den betreffenden Alkoholen, und zwar in der Kälte viel leichter als in der Wärme. Die Kalkverbindungen liefern bei der trocknen Destillation ein Keton und daneben Kohlenwasserstoffe (C_nH_{2n} und CH_4) und Wasserstoff (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 7). $(C_2H_5O)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaO + CH_4 = 2C_2H_4 + Ca(OH)_2$ und $(C_2H_5O)_2Ca + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + CaO + C_2H_4 + CH_4 + H_4$. Bei der trocknen Destillation der Barytverbindungen werden nur Alkylene C_nH_{2n}, CH_4 und Wasserstoff erhalten, aber keine Ketone.

Die Alkohole verbinden sich direkt mit Chlorcalcium zu krystallisirten Verbindungen von der Formel $3C_nH_{2n+2}O.CaCl_2$ (HEINDL, *M.* 2, 200). Diese Verbindungen sind sehr unbeständig und zersetzen sich äufserst rasch an der Luft.

Nomenklatur der Alkohole. Bezeichnet man den Holzgeist $CH_3.OH$ als Carbinol, so ist Weingeist $CH_3.CH_2(OH)$ = Methylcarbinol, — Propylalkohol $CH_3.CH_2.CH_2(OH)$ = Aethylcarbinol u. s. w. Alkohole von der Form $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\rangle CH.(CH_2)x.CH_2.OH$ werden häufig als Isoalkohole (Isobutylalkohol...) bezeichnet.

Theorie der Alkohole: KOLBE, *A.* 132, 102.

Diagnose der Alkohole. Das charakteristische Verhalten der Nitrokarbüre gestattet, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfordern, die Konstitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodid des Alkohols über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Tritt nun auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein, so stammte das Jodid von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodid eines sekundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet einen tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen $^1/_3$—1 g Jodid (MEYER, LOCHER, *A.* 180, 139).

Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Oktylalkohol (GUTKNECHT, *B.* 12, 622); bei sekundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede $C_5H_{12}O$ auf. Das sekundäre Hexyljodid giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (MEYER, *A.* 180, 143).

Die Erfahrungen über den Gang der Esterbildung gestatten leicht, die Natur eines Alkohols zu ermitteln, d. h. festzustellen, ob man es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol zu thun hat (MENSCHUTKIN, Ж. 13, 564). Man erhitzt zu diesem Zwecke gewogene Mengen (äquivalente Gemische) von Alkohol (2 g sind schon genügend) und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 155°. Der angewandte Alkohol muss völlig entwässert sein. Die eine Röhre erhitzt man nur eine Stunde lang (Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung), die anderen 144 und 216 Stunden lang (Bestimmung des Grenzwerthes). Dann werden die Röhren geöffnet, der Röhreninhalt in Alkohol gelöst und die unverbundene Essigsäure durch Titriren mit Barytwasser (25 g Barythydrat im Liter), unter Zusatz von Rosolsäure, ermittelt. Aus der ermittelten Anfangsgeschwindigkeit und dem Grenzwerth der Esterbildung ergiebt sich leicht die Konstitution der Alkohole.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Primäre Alkohole:	$CH_3.(CH_2)_n.CH_2.OH$	46,7	66,6
	$R_2.CH.CH_2.OH$	44,4	67,4
	$C_nH_{2n}O$	35,7	59,4
	$C_nH_{2n-2}O$	20,5	—
	$C_nH_{2n-6}O$	38,6	60,8
Sekundäre Alkohole:	$C_nH_{2n+2}O$	16,9—26,5	58,7—63,1
	$C_nH_{2n}O$	15,1	52—61,5
	$C_nH_{2n-2}O$	10,6	50,1
	$C_nH_{2n-6}O$	18,9	—
	$C_nH_{2n-14}O$	22,0	—
Tertiäre Alkohole:	$C_nH_{2n+2}O$	0,9—2,2	0,8—6,6
	$C_nH_{2n}O$	3,1	0,5—7,3
	$C_nH_{2n-2}O$	—	3,1—5,4
	$C_nH_{2n-6}O$ (Phenole)	0,6—1,5	8,6—9,6
	$C_nH_{2n-12}O$	—	6,2

Das Molekulargewicht und die Atomigkeit der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit höherem Kohlenstoffgehalt können durch Erhitzen der Alkohole mit Natronkalk auf 260—280° und zuletzt auf 300—310° ermittelt werden. Primäre Alkohole entwickeln hierbei vier Atome Wasserstoff: $C_nH_{2n+2}O + NaOH = C_nH_{2n-1}O_2.Na + H_4$.

Man braucht nur den Wasserstoff in einem geeigneten Apparate (über Quecksilber) aufzufangen und zu messen, um daraus das Molekulargewicht zu berechnen (HALL, *A.* 223, 269).

Beispiel. 0,6628 g Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ gaben 62,13 ccm Wasserstoff bei 0° und 760 mm = 0,839 % H. Nach der Gleichung $C_{30}H_{62}O + NaOH = C_{30}H_{59}O_2.Na + H_4$ berechnen sich 0,915 % H.

Bei den niederen Alkoholen ist diese Methode weniger angebracht, weil die gebildeten Natronsalze der Säuren sich leicht weiter zersetzen:

$$C_nH_{2n-1}O_2.Na + NaOH = C_{n-1}H_{2n} + Na_2CO_3.$$

1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O = C_nH_{2n+1}.OH$.

1. Methylalkohol (Holzgeist) $CH_4O = CH_3.OH$.

Vorkommen. An Salicylsäure gebunden im Gaultherialöl. — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Holzes (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 1), der Runkelrübenmelasse (VINCENT, *Bl.* 27, 148) und des ameisensauren Calciums (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526).

Darstellung. Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der hierbei übergehende Holzgeist rektificirt und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden ölige Beimengungen, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässerige Holzgeist wird destillirt und über Kalk entwässert. Um ihm die letzten Beimengungen an Aceton und fremden Aethern zu entziehen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch Destillation und zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultirt ein wässeriger Holzgeist, der natürlich noch (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst *Oxalsäuremethylester* und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (WÖHLER, *A.* 81, 376) oder durch Ammoniak (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1494). Man zerlegt Benzoësäure-Methylester durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thln. Wasser und destillirt (CARIUS, *A.* 110, 210). — 3 Thle. Ameisen-

säuremethylester werden mit 2 Thln. NaOH (in 6 Thln. Wasser gelöst) digerirt (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1928). — Einen völlig reinen Holzgeist erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Jod in 10 Thln. käuflichem Holzgeist, Zusatz von Natronlauge bis zur Entfärbung und Destillation (REGNAULD, VILLEJEAN, *Bl.* 42, 255).

Bestandtheile des rohen Holzgeistes (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1920): wenig Aldehyd, Dimethylacetal, Allylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen durch Chlorzink Isoxylol und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

Quantitative Bestimmung des Holzgeistes. Zur Prüfung des käuflichen Holzgeistes lässt man 5 ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute zehn Tropfen). Dann erwärmt man am Rückflusskühler fünf Minuten lang im Wasserbade und destillirt das Methyljodid ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 ccm, schüttelt und bestimmt das Volumen des gebildeten Methyljodids. 5 ccm chemisch reinen über Natrium destilirten Holzgeistes geben 7,45 ccm Methyljodid, statt der theoretischen Menge 7,8 ccm (KRELL, *B.* 6, 1310). GRODZKI und KRÄMER (*B.* 7, 1495; 9, 1928) ziehen es vor nur 15 g PJ_2 anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 ccm einer Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufliefsen zu lassen. Dann wird digerirt, destillirt u. s. w.

Methylacetal $C_2H_4(OCH_3)_2$, das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, giebt mit PJ_2 auch Methyljodid, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. Soll der Holzgeist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die PJ_2-Probe, bei Gegenwart von Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate (KRÄMER, GRODZKI).

Bestimmung von Aceton im Holzgeist. Die Gegenwart von Aceton wirkt sehr schädigend auf die Darstellung von Dimethylanilin. Zur Bestimmung desselben schüttelt man, in einem getheilten Mischcylinder, 10 ccm Doppeltnormalnatronlösung mit 1 ccm Holzgeist und giebt, unter Schütteln, 5 ccm Doppeltnormaljodlösung hinzu, und später 10 ccm absoluten Aether. Die Aetherschicht wird gemessen, ein aliquoter Theil derselben herausgenommen, auf einem Uhrglase verdunstet und das rückständige Jodoform gewogen. Das Gewicht des Jodoforms (auf die ganze Aetherschicht berechnet), mit 0,28 multiplicirt, giebt die in 1 ccm Holzgeist enthaltene Menge Aceton an. Enthält der Holzgeist über 1 % Aceton, so ist eine kleinere Menge (als 1 ccm) davon anzuwenden (KRÄMER, *B.* 13, 1002).

Zum Nachweise und zur Bestimmung von Holzgeist im Weingeist, stellt man zunächst (rohes) Methyljodid dar: dieses wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man löst das Produkt in Alkohol und schätzt durch kolorimetrisches Vergleichen den Gehalt an reinem Holzgeist (RICHE, BARDY, *B.* 8, 697).

Methylalkohol ist eine dem Aethylalkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zustande, innerlich eingenommen, berauschend, in koncentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, Oele, Salze u. s. w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig, an Stelle des Letzteren, in der Industrie benutzt. Siedep.: 66,78° (REGNAULT) 64,8°; (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 bei 0°; 0,7984 bei 15°; 0,796 bei 20°. Siedep.: 64,8° bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7476 bei 64,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 100). Dampftension: bei 15,0°—72,4 mm; 29,3°—153,4; 43,0°—292,4; 53,9°—470,3; 65,4°—756,6 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 40). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 5,107$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Beim Mischen mit Wasser tritt Kontraktion ein. Absoluter Holzgeist löst etwas amorphen, wasserfreien Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 526). — Spec. Gew., Siedepunkt, spec. Wärme u. s. w. von wässerigem Holzgeist: A. DUPRÉ, *J.* 1872, 55.

Gewichtsproc. an Holzgeist	Spec. Gew. bei 10°	Spec. Gew. bei 20°	Siedep.	Volumenprocente	Spec. Gew. bei 15°
10	0,98632	0,98384	82,57°	2	0,9971
20	0,97478	0,97080	75,26°	5	0,9929
30	0,96222	0,95675	70,68°	10	0,9879
40	0,94729	0,94054	68,31°	20	0,9742
50	0,92991	0,92205	67,08°	40	0,9500
60	0,91048	0,90207	65,75°	50	0,9345
70	0,88933	0,88035	64,65°	60	0,9234
80	0,86598	0,85655	63,13°	80	0,8713
90	0,84054	0,83079	60,96°	90	0,8462
100	0,81371	0,80334	58,60°	100	0,7995

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 87).

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff, neben sehr kleinen Mengen Methan (JAHN, *B.* 13, 983). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Holzgeist entstehen hauptsächlich gasförmige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, neben etwas Hexamethylbenzol (LEBEL, GREENE, *J.* 1878, 388). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal $CH_2(OCH_3)_2$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 290). Natriummethylat CH_3ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Essigsäure. Lässt man CO auf ein Gemisch von $CH_3O.Na$ und Natriumacetat einwirken, so entstehten Propionsäure und eine bei 210—230° siedende, flüssige Säure $C_8H_{16}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 312).

Additionsprodukte. Holzgeist verbindet sich mit Basen und Salzen, nach Art des Krystallwassers. — $LiCl.3CH_4O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 374). — $MgCl_2.6CH_4O$ (SIMON). — $CaCl_2.4CH_4O$. Sechsseitige Tafeln; wird durch Wasser gespalten; zersetzt sich nicht bei 100° (KANE, *A.* 19, 168). — $BaO.2CH_4O$. Nadeln (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 10). — $SbCl_5.CH_4O$ Blätter; schmilzt bei 81° (WILLIAMS, *J.* 1876, 332).

Verhalten von Holzgeist gegen $SnCl_4$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, BFl_3, $SiFl_4$: KUHLMANN, *A.* 33, 208.

Alkoholate. $CH_3O.Na + 2CH_3.OH$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). — $CH_3O.Tl$ (LAMY, *J.* 1864, 466).

2. Aethylalkohol (Weingeist, Alkohol) $C_2H_6O = CH_3.CH_2.OH$.

Vorkommen. Im Harne der Diabetiker, neben Aceton. Findet sich in kleiner Menge im Harne, nach dem Genuss alkoholischer Getränke (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 236). In der Schafleber; findet sich im Harn und in den Muskeln des Menschen 24 Stunden nach dem Tode (J. BÉCHAMP, *Fr.* 20, 603). Aethylverbindungen finden sich in den unreifen Früchten von Heracleum giganteum, Pastinaca sativa, Anthriscus cerefolium (GUTZEIT, *A.* 177, 344). Findet sich im Boden, namentlich in humusreichem, in den Gewässern (1 g in 1 kbm Regenwasser), und in der Atmosphäre (MÜNTZ, *J. Th.* 1881, 101). HEMILIAN (*B.* 8, 661) fand Weingeist im rohen Holzgeist.

Bildung. Bei der Gährung der Glukose durch Hefe. $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Die Alkoholgährung des Zuckers ist seit den ältesten Zeiten bekannt, aber erst im 12. Jahrhundert stellte ALBUCASIS Alkohol aus Wein dar. RAIMUND LULLIUS versuchte im 13. Jahrhundert den Weingeist durch Potasche zu entwässern, was erst LOWITZ 1796 (CRELL'S Annalen 1796 [1] 195) völlig gelang. LAVOISIER analysirte den Alkohol (Journ. d. Phys. 31, 55), aber erst SAUSSURE (GILBERT'S Annalen [1808] 29, 118 und 268) ermittelte die richtige Zusammensetzung. In Früchten (Aepfel, Kirschen u. s. w.) tritt, bei Abschluss von Luft, Alkohol- und Essiggährung ein. Gleichzeitig wird CO_2 gebildet (LECHARTIER, BELLAMY, *J.* 1869, 1097; 1874, 950). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Aufbewahren der Früchte in Kohlensäure (PASTEUR, *J.* 1872, 852) oder in Stickstoff (MÜNTZ, *Bl.* 31, 138). In kleiner Menge bei der Gährung von Mannit oder Glycerin mit Kreide und faulem Käse (BERTHELOT, *J.* 1857, 509). Bei der Absorption des Aethylens C_2H_4 durch Schwefelsäure entsteht Aethylschwefelsäure, welche beim Destilliren mit Wasser Weingeist liefert (HENNEL, *P.* 14, 282). $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ und $C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$. Bei der Reduktion von Aldehyd durch Natriumamalgam (WÜRTZ, *A.* 123, 140).

Darstellung. Aus Zucker. Die durch die Gleichung $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$ angedeutete Menge Alkohol wird in der Praxis nie erreicht, da nebenbei Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöl, auf Kosten des Kohlenstoffs im Zucker, gebildet werden. In der Spiritusbrennerei wird zunächst Stärkemehl (meist gedämpfte und zerkleinerte Kartoffeln) bei 60—65° durch Diastase (aus gekeimter Gerste) in Glykose verwandelt (eingemaischt). Das Flüssige (die Maische) wird von den Trebern abgesondert, auf 18—20° abgekühlt (um die Bildung von Milchsäure zu vermeiden) und dann mit Hefe in Gährung gesetzt. Die weingare Maische wird destillirt, wobei ein roher Spiritus (LUTTER) übergeht, und Schlempe zurückbleibt. Den Rohspiritus rektificirt man in Apparaten, welche eine sofortige Trennung des Alkohols von der Hauptmenge des mit überdestillirten Wassers und Fuselöls gestatten. Diese sammeln sich als Phlegma im Dephlegmator an. Je höher die Temperatur beim Gähren war, um so mehr bildet sich schweres Fuselöl (PIERRE, *J.* 1871, 832). Die letzten Antheile von Fuselöl im Weingeist entfernt man durch Filtriren über ausgeglühte Holzkohle. Der entfuselte Weingeist giebt bei der Destillation im „Kolonnenapparate" den Sprit, d. h. rektificirten Weingeist von 90—96 % Alkohol. Die ersten Antheile des überdestillirenden Spiritus, $^1/_{15000}$ Vol. des Rohsprits, der Vorlauf, halten Aldehyd, Acetal, Collidin, Essigsäure und Crotonaldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 401; 3, 75; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). Zuletzt kommt der „Nachlauf" ($^1/_{300}$ Vol. des Rohsprit), das sogen. Fuselöl, welches Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol enthält. (Zusammensetzung des Runkelrübenfuselöls: PERROT, *A.* 105, 64). Im schwedischen Fuselöl

fand RABUTEAU (*Bl.* 33, 178): Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, Methylpropylcarbinol und oberhalb 132° siedende Produkte.

Absoluter Alkohol. Die letzten Antheile Wasser lassen sich dem Alkohole nicht durch Destillation entziehen. Man entfernt das Wasser durch geglühte Potasche oder entwässerten Kupfervitriol. Im Grofsen benutzt man Chlorcalcium, das aber mit dem Weingeist eine Verbindung eingeht, die erst in höherer Temperatur allen Weingeist abgiebt. Man hat daher stets Verlust an Weingeist und kann nur in kupfernen Gefäfsen arbeiten. Im Kleinen wendet man am besten Aetzkalk an (SOUBEIRAN, *A.* 30, 356). Man erhitzt den Alkohol mit je 250 Thln. CaO pro Liter, im Wasserbade, am Rückflusskühler. Nach $^1/_2$ bis 1 Stunde wird der Alkohol abdestillirt. Auch hier wird eine kleine Menge Alkohol vom Kalk, bei 100° zurückgehalten. Enthält der Weingeist mehr als 5% Wasser, so muss die Operation wiederholt werden (ERLENMEYER, *A.* 160, 249). Bei gröfserem Wassergehalt wendet man zunächst Potasche an, weil sonst der Kalk zu heftig einwirkt. Alle im absoluten Alkohol enthaltenen Spuren Wasser gehen zunächst über, und auch die letzten Antheile sind wasserhaltig, da absoluter Alkohol dem Kalkhydrat Wasser entzieht (SOUBEIRAN). Bringt man zum Kalk noch etwas Aetzbaryt BaO, so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit den Moment der völligen Entwässerung an (BERTHELOT, *J.* 1862, 392).

Beim Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäureester auf 100° entsteht absoluter Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5).

Weingeist diffundirt durch thierische Membran viel langsamer als Wasser. In eine thierische Blase eingeschlossen, nimmt er daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING). Aehnliches beobachtet man beim Lagern des Weingeistes (Branntweins) in Fässern. Eine Koncentration des Alkohols erfolgt aber nur in einer trocknen Atmosphäre. Wird der Weingeist in einem porösen Gefäfse (Blase, Pergamentpapier) in eine feuchte Atmosphäre gebracht, so entweicht der Alkohol rasch aus dem Gefäfse, und in diesem bleibt schliefslich Wasser zurück (GAL, *Bl.* 39, 6, 393).

Nachweis von Wasser im Alkohol. In ein 12 mm breites Proberohr giefse man 3–4 ccm Benzol C_6H_6 und einen Tropfen Alkohol. Bei höchstens 3% Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, bei 3—7% Wasser entsteht eine Wolke, und bei über 7% wird das Wasser in Tropfen abgeschieden. Empfindlicher als Benzol ist Paraffinöl (Siedep.: 215—240° bei 6 mm). Man schüttelt Paraffinöl mit gleich viel absolutem Alkohol und hebt die klare Alkoholschicht ab. Giefst man wasserhaltigen Alkohol in diese Alkoholschicht, so entsteht sofort eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser (CRISMER, *B.* 17, 650). — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam zusammen und giefst absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927).

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit. Siedep.: 78,4° bei 760 mm (KOPP, *A.* 92, 9), 78,3° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Siedep.: 12,8° bei 20,5 mm; 17,4° bei 30,86 mm; 21° bei 41,32 mm; 24,8° bei 56,86 mm; 26,2° bei 61,96 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Dampftension: bei 18,7° — 41,1 mm; bei 35,5° — 105,9; bei 49,5° — 214,7; bei 65,4° — 444,0; bei 78,55° — 766,1 mm (REGNAULT). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,782$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Spec. Gew. = 0,79367 bei 15°/4°. Spec. Gew. = 0,73815 bei 78,2/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 100). Wird bei — 100° dickflüssig. Erstarrt bei — 130,5° (S. WROBLEVSKY, OLSZEWSKY, *M.* 4, 338). Aeufserst hygroskpisch; mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung und Kontraktion. Das Maximum der Kontraktion entspricht ungefähr der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ (49,836 Volumen Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von 0° geben 100,0 Vol. statt 103,775 Volumen (MENDELEJEW, *Z.* 1865, 262). Dies deutet auf das Entstehen einer wahren Verbindung hin. Auch die „Transpiration" eines Gemisches von $C_2H_6O + 3H_2O$ ist gröfser, als bei höherem oder niederem Wassergehalt (GRAHAM, *A.* 123, 102).

1 Thl. Schnee mit 2 Thln. Alkohol von 99% und 0° gemengt, bewirken eine Temperaturerniedrigung von — 21°, und bei 70procentigem Weingeist von — 20°.

Alkohol löst Fette, Oele, Harze (überhaupt kohlenstoffreiche Körper). Carbonate und Sulphate (z. B. Gyps) sind in Alkohol unlöslich. LiCl, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $SrCl_2$ sind in Alkohol löslich, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ aber unlöslich (Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium, Ca und Sr vom Ba . . .). Daher zersetzt in Alkohol gelöste Salpetersäure Calciumcarbonat, aber nicht Baryum- oder Strontiumcarbonat; in Alkohol gelöste Schwefelsäure zersetzt keine Carbonate, wohl aber Acetate.

Innerlich eingenommen wirkt der Alkohol, im verdünnten Zustande, berauschend

in koncentrirtem als tödtliches Gift. Er koagulirt die Albuminate und schützt dadurch thierische Stoffe vor Fäulniss (Aufbewahren anatomischer Präparate).

Alkohol, über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff), während bei Dunkelrothgluth eine glatte Spaltung in CO, CH_4 und Wasserstoff eintritt (JAHN, *B.* 13, 987). $C_2H_6O = CO + CH_4 + H_2$.

Oxydationsmittel (NHO_3, CrO_3 ...) führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung auf 180° entstehen Cu_2O und Essigsäure (LETELLIER, *J.* 1879, 489). Atmosphärischer Sauerstoff wirkt nur bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen ein (Essiggährung); reiner Alkohol bleibt unverändert. Alkohol, mit etwas Fleisch und Kreide von SENS versetzt, gährt, wobei Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylalkohol $C_8H_{14}O$ und deren Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

Chlor in Alkohol geleitet liefert Chloralalkoholat, Brom bildet Bromal, Bromoform, Dibromessigsäure und Bromkohlenstoff CBr_4 (SCHÄFER, *B.* 4, 366). Beim Destilliren mit wässerigem Chlorkalk entsteht Chloroform. Uebergiefst man trocknen Chlorkalk mit absolutem Alkohol, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel über (Unterchlorigsäureäthylester?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd, HCl, $HClO_2$, Monochloracetal, wenig Dichloracetal und Chloroform auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). Wird der Alkohol vorher mit Wasser verdünnt, so erzeugt der Chlorkalk nur noch Spuren von Monochloracetal, während die Menge des Chloroforms zunimmt (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 113). — Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. — Koncentrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und liefert Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Behandeln des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkohol mit schwefliger Säure auf 200° werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure, Aether $(C_2H_5)_2O$, Mercaptan $C_2H_5(SH)$ und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518). — Alkohol, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zerfällt gröfstentheils nach der Gleichung: $2C_2H_6O = H_2 + H_2O + C_2H_4 + C_2H_4O$ (Aldehyd) (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 22). Antimontrichlorid löst sich in Alkohol; die Lösung bleibt bei 100° unverändert, aber bei 150° tritt folgende Reaktion ein: $SbCl_3 + 4C_2H_6O = SbOCl + 2C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + 2H_2O$ (H. SCHIFF, *A. Spl.* 5, 218).

Nachweis des Alkohols. 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen, sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether $C_4H_{10}O$ zeigen diese Reaktion nicht, wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im Aether $(C_2H_5)_2O$ wird dieser mit etwa Wasser geschüttelt und das abgegossene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218). Oder: die zu prüfende Flüssigkeit wird auf 40—50° erwärmt, 5—6 Tropfen zehnprocentiger Kalilösung zugefügt und dann Jod (in Jodkalium gelöst) bis zur Bräunung, welche durch wenig Kalilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und zerstört den Ueberschuss davon durch schwache Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoësäureäthylesters hervor (BERTHELOT, *Z.* 1871, 471).

Zum *Nachweis von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man diesen mit 4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert unter diesen Umständen Methyloxyd $(CH_3)_2O$, das in Wasser und kalter, koncentrirter H_2SO_4 leicht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696).

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumhypermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung violett färbt (RICHE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

Nachweis und Bestimmung von Fuselöl im Branntwein. Man verdünnt den Branntwein mit Wasser, bis er einen Alkoholgehalt von 12—15% zeigt, und schüttelt dreimal je $^1/_4$ Stunde lang mit $^1/_3$ des Gesammtvolumens an $CHCl_3$ aus. Die Chloroformlösung wird dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und dann mit einem Gemenge von 30 Thln. H_2O, 2 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ versetzt. Man läfst das Gemisch in einer verkorkten Flasche sechs Stunden lang bei 85° stehen und destillirt dann mit Wasser das Chloroform und die gebildete Isovaleriansäure ab. Das Destillat wird mit $BaCO_3$ gesättigt und der in Lösung gegangene Baryt bestimmt und als isovaleriansaures Baryum berechnet, nach Abzug von etwas $BaCl_2$ (aus dem Chlor des $CHCl_3$ herrührend) (MARQUARDT, *B.* 15, 1371). Man verwendet aus Chloral bereitetes

Chloroform und reinigt dieses durch sechsstündiges Erwärmen mit Chromsäuregemisch (220 ccm Chloroform, $3^1/_2$ g $K_2Cr_2O_7$, 1,4 g H_2SO_4 und Wasser) auf 85°. Das abdestillirte Chloroform wird durch $BaCO_3$ von einem Säuregehalt befreit (M., *B.* 15, 1662).

Quantitative Alkoholbestimmung. Hat man es mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach TRALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Tabellen zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Gewichts- und Volumprocenten aus dem specifischen Gewicht (bei 15,5°): HEHNER, *Fr.* 19, 486; DAHM, *Fr.* 21, 485.

Specifisches Gewicht des wässerigen Alkohols.

Gew.-Proc. Alkohol	Sp. Gew. bei 20° gegen Wasser von 4°
100	0,78945
90	0,81801
80	0,84366
70	0,86781
60	0,89129
50	0,91400
40	0,93511
30	0,95403
20	0,96877
10	0,98195

(MENDELEJEW, *Z.* 1865, 257 u. *P.* 138, 103 u. 230).

Gew.-Proc. an abs. Alk.	Siedep.
10	90,98
20	86,50
30	84,01
40	82,52
45	81,99
50	81,33
60	80,47
70	79,61
80	78,84
90	78,01
100	77,89

(DUPRÉ, PAGE, *J.* 1869, 96).

Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew. bei 15°
1	0,9985	35	0,9594
2	0,9970	40	0,9523
3	0,9956	45	0,9440
5	0,9929	50	0,9348
10	0,9867	60	0,9141
15	0,9812	70	0,8907
20	0,9763	80	0,8645
25	0,9711	90	0,8346
30	0,9657	100	0,7947

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 88).

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht und mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verdünnter H_2SO_4, nochmals destillirt werden (MAUMENÉ, *A. ch.* [5] 9, 496).

Oder: man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt den Ausdehnungskoëfficient im Dilatometer; — GEISSLER's Vaporimeter giebt den Alkoholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an; — einen Gehalt von höchstens 20% Alkohol erkennt man durch die Erhebung im Kapillarrohr. Ein Zusatz von $^1/_{10000}$ Alkohol zu Wasser bewirkt an einer kapillaren Säule von 41,48 mm Höhe eine Aenderung von 0,2 mm (VALSON, *J.* 1857 [2] 3). (Liquometer, VALSON, *J.* 1867, 14). — Man zählt die Tropfen beim Ausfließen von 5 ccm Flüssigkeit aus feiner Oeffnung (DUCLAUX, *J.* 1870, 32 und *B.* 7, 596).

Gefrierpunkt von wässerigem Alkohol (RAOULT, *A. ch.* [5] 20, 221).

Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g H_2O
−1,0°	2,65	− 8°	19,80	−20°	42,8
−2,0°	5,50	− 9°	21,90	−22°	46,6
−3°	7,95	−10°	23,60	−24°	50,6
−4°	10,60	−12°	27,6	−26°	54,8
−5°	13,00	−14°	31,3	−28°	59,2
−6°	15,30	−16°	35,1	−30°	64,6
−7°	17,80	−18°	39,0	−32°	70,0.

Es kann daher der Alkoholgehalt auch durch gefrieren lassen bestimmt werden. Bei Gegenwart von fremden Beimengungen (also in nicht destillirten, alkoholischen Getränken) ist aber der beobachtete Gefrierpunkt stets niedriger als der, nach dem Alkoholgehalte berechnete, und zwar um 0,1° für je 1% (nach TRALLES) (RAOULT).

Geistige Getränke. — Rum wird in West- und Ostindien durch Gährung von Zuckerrohrmelasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) durch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener Fruchtsäfte erhält man: 1. Kirschwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen

Aroma von freier Blausäure herrührt, da man den Kirschensaft mit zerschlagenen, amygdalinhaltigen Kirchkernen gähren lässt; 2. Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin). Dem Branntwein werden, bei der Rektification, Wacholderbeeren zugesetzt. — Beim Absinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und färbt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — Whisky ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrührt. — Kumis wird durch Gährung von Stutenmilch, Kephir durch Gährung von Kuhmilch bereitet. — Wein entsteht durch Gährung des Traubenmostes und enthält, aufser den gewöhnlichen Produkten der Alkoholgährung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gähren lässt, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen löst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine röthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weifsen Weinen meist fehlt. Südliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nördliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener saurer Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern" aber oft wieder verschwinden. Beim Gähren des Mostes scheidet sich an den Wänden der Fässer Weinstein ab, und auf dem Boden Weinhefe. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und Oenanthäther (Wein- oder Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur künstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden (Rebschwarz). Die Trester verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Potasche und Rebschwarz.

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (GLÄSNER, *J.* 1872, 1043):

Getränk		Getränk	
Rheinwein	8,4—10,0	Tokayer	16,84
„ geringere Sorte	7,8— 8,4	Xeres	20,96
Bordeaux	10,5		
Malaga	12,5		
Bier	2,9	Porter	4,2
Bockbier	4,0	Ale	8,9
Portwein	15,0	Rum, Cognac	53,4—53,7
Genever	51,6	Whisky	54,3

Additionsprodukte des Alkohols. $LiCl.4C_2H_6O$ (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 373). — $MgCl_2.6C_2H_6O$ (SIMON). — $Mg(NO_3)_2.6C_2H_6O$ (CHODNEW, *A.* 71, 256). — $CaCl_2.4C_2H_6O$ (CHODNEW). — $CaCl_2.3C_2H_6O$. Aeufserst zerfliefsliche, prismatische Krystallgruppen (HEINDL, *M.* 2, 207).

$SnCl_4.2C_2H_6O$. Krystalle (ROBIQUET, *J.* 1854, 560). Unzersetzt flüchtig. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Aethylchlorid und Aether $(C_2H_5)_2O$ (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454). — $TiCl_4.C_2H_6O$. Krystalle. Schmelzp.: 105—110° (DEMARÇAY, *B.* 8, 75). Wird durch Wasser leicht zersetzt.

$AsCl_3.C_2H_6O$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* 116, 368). — $SbCl_5.C_2H_6O$. Nadeln. Schmelzp.: 66° (WILLIAMS, *J.* 1876, 331). — $PtCl_4.2C_2H_6O$ (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 388).

Alkoholate. Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung. Aus der gesättigten, warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten $NaC_2H_5O.2C_2H_6O$. Die Verbindung verliert im Vakuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natriumalkoholat $Na.C_2H_5O$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 378). WANKLYN (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung $NaC_2H_5O.3C_2H_6O$. Dieselbe entsteht durch Destillation einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, im Vakuum, bei 20°. Erhitzt man hierbei auf 70°, so hinterbleibt die Verbindung $Na.C_2H_5O + 2C_2H_6O$ (FORCRAND, *Bl.* 40, 177). Bildungswärme von Natriumalkoholat: FORCRAND. Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (MALY, *Z.* 1869, 345). Brom erzeugt mit freiem Natriumalkoholat NaC_2H_5O: Aethylbromid, Bromal, Essigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat entstehen: Aethylbromid, Essigäther, Bromessigäther $C_2H_2BrO_2.C_2H_5$ und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 150°) (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Jod erzeugt mit gewöhnlichem Natriumalkoholat wesentlich Methylenjodid CH_2J_2, neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* 107, 110).

Natriumäthylat C_2H_5ONa verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure $C_3H_6O_2$. Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, so entstehen: Normalbuttersäure, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, eine bei 250—260°

siedende flüssige Säure $C_{10}H_{14}O_2$ und Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ — und ferner die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$. — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und isovaleriansaurem Natrium bei 160° entstehen die flüssigen Säuren $C_7H_{14}O_2$ (Siedep.: 220°), $C_{11}H_{18}O_2$ (?) (Siedep.: 270—280°), $C_{13}H_{20}O_2$ (?) (Siedep.: 280—300°), $C_{23}H_{30}O_2$ (?) (Siedep.: über 360°), Mesitylensäure, — und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Siedep.: über 360°) (GEUTHER, *A.* 202, 305 und 321).

$C_2H_5O.K$. Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Aldehydharz. Alkoholisches Kali wirkt reducirend auf Nitrokörper, nach MAUMENÉ (*J.* 1878, 712) infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium $K.C_4H_7O_4$ (?). Dieses Salz soll sich bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen Massen ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, farblos erhalten lassen.

CaO verbindet sich langsamer mit Alkohol als BaO. Die Verbindung $(C_2H_5O)_2Ca$ ist aber beständiger als die Barytverbindung (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 13). Sie zerfällt bei der trocknen Destillation in Aceton, C_3H_4, C_3H_6, CH_4, viel Wasserstoff und $CaCO_3$. — $Ba(C_2H_5O)_2$. Fällt beim Kochen einer Lösung von BaO in absolutem Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, *Z.* 1868, 352). Zerfällt bei der trocknen Destillation in $BaCO_3$, C_2H_4, CH_4 und Wasserstoff (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 23; vgl. DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 23, 158). Bildungswärme: FORCRAND, *Bl.* 40, 180.

$Zn(C_2H_5O)_2$. Bildet sich bei der Oxydation von Zinkäthyl an der Luft.

$AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von (2 g) fein zerschnittenem Aluminiumblech mit (1 g) Jod und (20 ccm) absolutem Alkohol (GLADSTONE, TRIBE, *J.* 1876, 329). $3C_2H_6O + 2AlJ_3 = Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3HJ$; — $Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3C_2H_6O = 2Al(OC_2H_5)_3 + 3HJ$. — $Al + 3HJ = AlJ_3 + H_3$. — Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol in Aethyljodid und Thonerde. Destillirt man die Verbindung im Vakuum, so geht gelblichweifses Aluminiumalkoholat $Al(C_2H_5O)_3$ über. Dasselbe schmilzt bei 130°; spec. Gew. = 1,147 bei 4°. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, mäfsig in Benzol. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Thonerde (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 3). Aluminiumalkoholat zerfällt bei der Destillation, an der Luft, in Thonerde, Aethylen, Alkohol und wenig Aether $(C_2H_5)_2O$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 5). — $Tl(C_2H_5O)$. *Bildung.* Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (LAMY, *A. ch.* [4] 3, 373). — Flüssig. Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. Liefert beim Erhitzen mit Holzgeist auf 150° die entsprechende Methylverbindung $Tl(CH_3O)$.

Eisenäthylat $Fe(OC_2H_5)_3$ (?). Durch Eintragen einer Lösung von 1,4 g Natrium in 25 ccm absoluten Alkohol in eine Lösung von 3,25 g $FeCl_3$ in 25 ccm absosoluten Alkohol wird alles Chlor als NaCl ausgefällt. Die davon abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen schwarzen Rückstand, der sich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn löst. Durch wenig Wasser wird aus der Verbindung Eisenoxydhydrat gefällt, giefst man aber die alkoholische Lösung in viel Wasser, so erfolgt erst nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, eine Fällung. Auch CO_2, H_2SO_4 und Salze bewirken die Ausfällung von Eisenoxydhydrat, nicht aber Essigsäure, HNO_3, HCl oder NH_3 (GRIMAUX, *Bl.* 41, 157).

3. Alkohole C_3H_8O.

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes $CH_3.CH_2.OH$ ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhält man normalen oder sekundären Propylalkohol.

1. **Normaler (primärer) Propylalkohol** (Aethylcarbinol) $CH_3.CH_2.CH_2.OH$.

Vorkommen. Im Weintreberfuselöl (CHANCEL, *J.* 1853, 503 und *A.* 151, 298); im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75; FITTIG, *Z.* 1868, 44; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 265).

Bildung. Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, *Z.* 1870, 457; 1871, 249). Aus Propionsäurealdehyd (ROSSI, *A.* 159, 80) oder Propionsäureanhydrid mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 148, 251; 160, 231; 161, 18). Entsteht, in kleiner Menge, bei der Gährung von Glycerin durch Spaltpilze (FITZ, *B.* 13, 1311).

Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden. Siedep.: 97,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8205 bei 0°; 0,8066 bei 15°. Spec. Gew. = 0,8044 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 268). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 664. Siedep.: 97,4° (i. D.); spec. Gew. = 0,8069 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 153. Spec. Gew. = 0,8177 bei 0° (ZANDER, *A.* 224, 79). Siedep.:

97,1° bei 752,4 mm; spec. Gew. = 0,7366 bei 97,1/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 101). Siedep.: 16,2° bei 10,22 mm; 22,3° bei 16,78 mm; 31,4° bei 30,2 mm; 35,6° bei 39,6 mm; 43,2° bei 62,18 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Dampftension: bei 16,5° 10,9 mm; bei 52,4° 101,1 mm; bei 59,9° 148,5 mm; bei 70,5° 247,7 mm; bei 82,1° 411,4 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 41). Kritische Temperatur: 254,1° (NADESCHDIN, *Ж.* [2] 14, 539). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,718 (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Giebt bei der Oxydation mit CrO_3: Propionaldehyd und Propionsäure. Mit Salpetersäure geschichtet liefert er CO_2, Oxalsäure und Propylacetat (KLIMENKO, *B.* 1, 1604). Mit Jod und Kalilauge entsteht CHJ_3 (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 230), mit Brom: Propylbromal $C_3H_3Br_3O$. Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in C_3H_6 und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 988). Auch beim Zutröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink, entsteht wesentlich Propylen, neben etwas Propionaldehyd und Oelen (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23).

$Na.C_3H_7O.2C_3H_8O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). — Propylalkohol liefert mit CaO und BaO eben solche Verbindungen wie der Aethylalkohol (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 15). Die Kalkverbindung liefert bei der trocknen Destillation: $CaCO_3$, Diäthylketon, C_3H_6, CH_4 und Wasserstoff. Die Barytverbindung liefert, bei gleicher Behandlung, $BaCO_3$, C_3H_6, CH_4, Wasserstoff und etwas Aethylen. — $Al(OC_3H_7)_3$. *Darstellung.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 4). — Schmelzp.: 60°; spec. Gew. = 1,026 bei 4°.

Derivate: SCHMIDT, *Z.* 1870, 576; LINNEMANN, *A.* 161, 18.

2. **Sekundärer Propylalkohol** (Dimethylcarbinol, Iso- oder Pseudopropylalkohol). $CH_3.CH(OH).CH_3$.

Bildung. Propylen C_3H_6 verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure, und Letztere zerfällt beim Destilliren mit Wasser in Schwefelsäure und sekundären Propylalkohol (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Aus wässerigem Aceton und Natriumamalgam (FRIEDEL, *A.* 124, 327). $(CH_3)_2.CO + H_2 = (CH_3)_2.CH.OH$. Aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 140, 178). $CH_3.\overbrace{CH.CH_2}^{O} + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$. Bei längerem Erhitzen von 1 Thl. Isopropyljodid und 20 Thln. H_2O auf 100° (NIEDERIST, *A.* 186, 391). Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wider Erwarten, sekundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und Glykoljodhydrin $CH_2J.CH_2.OH$ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 257). — 2. Aus Propylamin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol (LINNEMANN, *A.* 161, 43). $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2 + HNO_2 = (CH_3)_2.CH.OH + N_2 + H_2O$. In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu sekundärem Propylalkohol (MEYER, *B.* 9, 535; vgl. LINNEMANN, *B.* 10, 1111). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Isopropyljodid mit 10 Thln. Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (FLAWITZKY, *A.* 175, 380). — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, *A.* 136, 38).

Flüssig, siedet bei 82,85° (kor.); spec. Gew. = 0,7876 bei 16°; 0,7887 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 12). Siedep.: 80° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,8161 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 667. Siedep.: 82,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,7861 bei 17°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 155. Siedep.: 81,3° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,7329 bei 81,3/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 331). Dampfdichte bei 337° = 2,59 (ber. = 2,58); kritische Temperatur = 234,9° (PAWLEWSKY, *B.* 15, 3035); 234° (NADESCHDIN, *Ж.* 14, [2] 539). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,592 (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Bildet mit Chlorcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit koncentrirter Chlorcalciumlösung und erwärmt auf 45°, so entstehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Giebt beim Oxydiren Aceton. Mit Brom entsteht Aceton, sekundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den Isopropylalkohol ist, dass sein Benzoësäureester $C_7H_5O_2.C_3H_7$ bei der Destillation sich völlig in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°	Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°
5	0,9934	40	0,9477
10	0,9868	60	0,9064
18,2	0,9787	80	0,8584
30	0,9605	100	0,7970

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 90).

Hydrate. Isopropylalkohol mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Destillirt man die wässerige Lösung aus dem Wasserbade, so geht das Hydrat $(C_3H_8O)_3 + 2H_2O$ über, das bei 78—80° bei 738 mm siedet und ein spec. Gew. = 0,832 bei 15° besitzt (LINNEMANN, *A.* 136, 40). Versetzt man die wässerige Lösung des Isopropylalkohols mit K_2CO_3, so scheidet sich das Hydrat $(C_3H_8O)_2 + H_2O$ (Siedep.: 80°) ab (ERLENMEYER, *A.* 126, 307). Entwässert man Isopropylalkohol über $CuSO_4$, so resultirt das Hydrat $(C_3H_8O)_3 + H_2O$ (LINNEMANN). Dasselbe siedet bei 81°; spec. Gew. = 0,800 bei 15°.

4. Alkohole $C_4H_{10}O$. Durch Einführen von Methyl an die Stelle von Wasserstoff in beide Propylalkohole resultiren vier Butylalkohole.

Primäre. 1. Normaler Butylalkohol (Propylcarbinol) $CH_3(CH_2)_2CH_2.OH$ (LIEBEN, ROSSI, *C. r.* [1869] 68, 1561; *A.* 158, 137; 165, 109). *Bildung.* Aus Butyrylchlorid, Buttersäure und Natriumamalgam (SAYTZEW, *Z.* 1870, 108; LINNEMANN, *A.* 161, 178). Bei der Gährung von Glycerin durch einen Schizomyceten, in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). Entsteht, neben Butyraldehyd und Crotylalkohol, beim Behandeln von Crotonaldehyd oder Trichlorbutyraldehyd mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825, 842). — *Darstellung.* 1. Man behandelt Butyraldehyd, in schwach saurer Lösung, mit Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137; 165, 145). — 2. Aus Glycerin, nach FITZ. Erfolgt die Gährung des Glycerins, in Gegenwart von Nährsalzen, durch Bakterien, welche sich in einer gährenden Lösung von Ammoniumtartrat entwickelt haben, so ist die Ausbeute an Butylalkohol besonders reich (9% vom angewandten Glycerin) (VIGNA, *B.* 16, 1438).

Flüssig. Siedep.: 116° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,8239 bei 0°; = 0,8105 bei 20; = 0,7994 bei 40°; = 0,7738 bei 98,7° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137). Siedep.: 117,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8233 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) $= 1 + 0,0_380922 . t + 0,0_528397 . t^2 - 0,0_811605 . t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 80). Siedep.: 116,88° (kor.); spec. Gew. = 0,8099 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 16). Siedep.: 114—115° bei 733 mm; spec. Gew. = 0,8295 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 668. Siedep.: 116,7—116,8° bei 747,8 mm; spec. Gew. = 0,72695 bei 116,7/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 101). Kritische Temperatur: 287,1° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Löslich in 12 Thln. Wasser; daraus durch Chlorcalcium abscheidbar. Löslich in koncentrirter HCl. Geht durch Oxydation in Buttersäure über. Zerfällt beim Auftropfen auf stark erhitztes Chlorzink in Wasser und β-Butylen $CH_3.CH:CH.CH_3$, neben weniger Normalbutylen (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 24).

2. Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Im Runkelrübenfuselöl (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 129). An Angelikasäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, *A.* 195, 96).

Bildung. Isobutylen $(CH_3)_2.C:CH_2$ verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol $(CH_3)_2.CCl.CH_2.OH$, und Letzterer giebt mit Natriumamalgam und Wasser Isobutylalkohol (BUTLEROW, *A.* 144, 24).

Flüssig, siedet bei 108,4°; spec. Gew. = 0,8168 bei 0°, und = 0,8003 bei 18° (LINNEMANN, *A.* 160, 238). Siedep.: 106,5° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 670. Siedep.: 106,6—106,8° bei 763,2 mm; spec. Gew. = 0,7265 bei 106,6/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Siedep.: 25,2° bei 9,46 mm; 45,2° bei 30,2 mm; 50,0° bei 42,48 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Spec. Gewicht und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Dampftension: bei 14,75° — 5,8 mm; bei 30,85° — 17,7; bei 50,45 — 55,5; bei 60,4° — 94,1; bei 70,7° — 160,05; bei 80,0° — 246,0; bei 91,0° — 395,2; bei 99,9° — 570,3 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 42). Kritische Temperatur: NADESCHDIN, *Ж.* 14 [2], 538. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,416$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Löst sich in 10,5 Thln. Wasser bei 18°.

Volumproc. an Isobutylalkohol	2,5	5	6	10
Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 15°	0,9950	0,9930	0,9915	0,9875

DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 91).

Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Aceton u. s. w. (KRÄMER, *B.* 7, 252; SCHMIDT, *B.* 7, 1361). Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in Isobutylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 989). Zerfällt beim Auftröpfeln auf stark erhitztes Chlorzink in Wasser, Isobutylen und sehr viel β-Butylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23).

Derivate: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 434; REIMER, *B.* 2, 756; PIERRE, PUCHOT, (*A.* 163, 274.

$CaCl_2.3C_4H_{10}O$. Fettglänzende Prismen oder Blättchen (HEINDL, *M.* 2, 208). — $Al(OC_4H_9)_3$. *Darstellung.* Wie die analoge Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 6). — Schmelzp.: 140°; spec. Gew. = 0,9825 bei 4°.

Sekundärer Butylalkohol (Butylenhydrat, Methyläthylcarbinol) $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Das Jodid C_4H_9J dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Erythrit mit Jodwasserstoffsäure (LUYNES, *A.* 125, 252) und bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Aethylchloräther (LIEBEN, *A.* 141, 236; 150, 87). $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5 + 4HJ = CH_3.CH(C_2H_5)J + C_2H_5J + H_2O + J_2 + HCl$. Pseudobutylen $CH_3CH:CH.CH_3$ giebt mit unterchloriger Säure $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_3$ und Letzteres mit Natriumamalgam sekundären Butylalkohol (LIEBEN, *A.* 151, 121). Beim Behandeln eines Gemisches von Ameisensäureäthylester, Methyljodid und Aethyljodid mit Zink und Zerlegen des Produktes mit Wasser (SAYTZEW, *A.* 175, 374). Glykoljodhydrin und Zinkäthyl bilden sekundären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 263). Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ giebt mit Zinkäthyl sekundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Letzterer liefert beim Erhitzen mit koncentrirtem HJ auf 130° sekundäres Butyljodid (KESSEL, *A.* 175, 44). Zinkäthyl und Aldehyd verbinden sich zu krystallisirtem $CH_3.CH(C_2H_5)O.ZnC_2H_5$, das mit Wasser in sekundären Butylalkohol, ZnO und C_2H_6 zerfällt (WAGNER, *A.* 181, 261). Neben Normalbutylalkohol bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin (MEYER, *B.* 10, 130). — *Darstellung.* Nach WAGNER. — **Oder:** man behandelt sekundäres Butyljodid mit Silberacetat und zerlegt das gebildete Acetat mit Kali.

Normaler Butylalkohol kann in sekundären übergeführt werden. Das Jodid des ersteren giebt mit Kali Normalbutylen $CH_3.CH_2.CH:CH_2$, welches sich mit HJ zu sekundärem Butyljodid verbindet (SAYTZEW, *Z.* 1870, 327).

Flüssig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0°; 0,810 bei 22° (LIEBEN, *A.* 150, 114). Oxydationsmittel liefern das Keton C_4H_8O (siedet bei 80°) und Essigsäure. Auf 240—250° erhitzt, spaltet sich der sekundäre Butylalkohol in C_4H_8 und H_2O.

Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol) $(CH_3)_3.C.OH$. *Bildung.* 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl scheiden, nach mehrstündigem Stehen bei 0°, Krystalle einer Verbindung $(CH_3)_3C.OZnCH_3 + CH_3.ZnCl$ aus, die auch durch Zinkmethyl und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol (BUTLEROW, *J.* 1864, 496; *A.* 144, 1). Aus Isobutylen und Schwefelsäure (BUTLEROW, *A.* 144, 22). Isobutyljodid giebt, beim Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd, Trimethylcarbinol (LINNEMANN; BUTLEROW, *A.* 168, 143); ebenso Isobutylamin beim Behandeln mit salpetriger Säure und Isobutylcarbimid $CO.N.C_4H_9$ beim Zerlegen mit Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 12). Isobutyljodid liefert mit Kali Isobutylen, das sich mit HJ zu tertiärem Butyljodid verbindet. Also kann Isobutylalkohol in Trimethylcarbinol übergeführt werden (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 29). Umgekehrt entsteht aus Trimethylcarbinol Isobutylen, das sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol verbindet (S. 257). Bei zweitägigem Stehen von 20 g tertiärem Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ mit 50 g Wasser in der Kälte wird viel Trimethylcarbinol gebildet (DOBBIN, *Soc.* 37, 238). — *Darstellung.* Man schliefst flüssiges Isobutylen mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollendeter Lösung (BUTLEROW, *A.* 180, 246). Man lässt Isobutylen durch Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) unter Kühlung absorbiren und destillirt mit Wasser (BUTLEROW, *Z.* 1870, 237). Isbutylalkohol, mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, giebt ein Gemenge von sekundärem und tertiärem Butylchlorid. Die Chloride werden mit dem sechsfachen Volumen Wasser auf 100° erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, *J. pr.* [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfliefslich, schmilzt bei 25°. Siedep.: 82,94° (kor.); spec. Gew. = 0,7792 bei 37° (LINNEMANN, *A.* 162, 26); = 0,7788 bei 30° (BUTLEROW, *A.* 162, 229); = 0,7864 bei 20° und 0,7802 bei 26° (gegen Wasser von 4°) (BRÜHL, *A.* 203, 17). Kritische Temperatur: 234,9° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Verbrennungswärme für 1 Mol. (im festen Zustande) = 632,818 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 25, 142). Bildet mit Wasser ein Hydrat $2C_4H_{10}O.H_2O$, das flüssig ist, bei 80° siedet und ein spec. Gew. = 0,8276 (bei 0°) zeigt (BUTLEROW, *A.* 162, 229). Trimethylcarbinol liefert beim Oxydiren mit Chromsäure: Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, *Z.* 1871, 485). Mit Chlor, an der Sonne, entstehen tertiäres Butylchlorid, Pseudobutylenchlorid (?) u. a. Körper (D'OTREPPE, *J.* 1881, 512).

5. Alkohole $C_5H_{12}O$. Acht Formen möglich.

Primäre. 1. Normaler Amylalkohol $CH_3.(CH_2)_3.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Vielleicht im Fuselöle (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 350). — *Bildung.* Aus normalem Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). Aus normalem Amyl-

chlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-)Pentan entsteht, durch Behandeln mit Kaliumacetat u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268).

Flüssig; Siedep.: 137° (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei 0°; = 0,8168 bei 20°; = 0,8065 bei 40°; = 0,7835 bei 99,2° (L., R.). Siedep.: 137,8—137,9° (i. D.): spec. Gew. = 0,8282 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_38909.t - 0,0_643623.t^2 + 0,0_717521.t$ (ZANDER, *A.* 224, 81). In Wasser unlöslich.

2. Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Hauptmasse des Fuselöls („Nachlaufs") bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. Das „Fuselöl" war bereits SCHEELE (CRELL's *Ann.* 1785 [1] 61) bekannt. Genauer untersuchte es PELLETAN (*Berz. Jahresb.* 6, 264). Die Zusammensetzung stellte DUMAS (*A.* 13, 80) fest. An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 99). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam (FRIEDEL, *A.* 124, 326) oder von Kalk (FITTIG, *A.* 114, 66) auf Isovaleraldehyd.

Nachweis von Fuselöl s. S. 238.

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Siedep. = 131,6°; spec. Gew. = 0,8248 bei 0°; = 0,8113 bei 18,7° (KOPP, *A.* 94, 289). Siedep.: 128,9—129,8° bei 740,9 mm: spec. Gew. = 0,8104 bei 20° 4° (BRÜHL, *A.* 203, 23). Siedep.: 128° bei 725,6 mm; spec. Gew. = 0,8246 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 672. Siedep.: 130,5—131° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7154 bei 130,5 4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Kritische Temperatur: 306,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Erstarrt bei —134° amorph (OLSZEWSKI, *M.* 5, 128). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte a^2 = 4,289 (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei 16,5° in 39 Thln. Wasser (WITTSTEIN, *J.* 1862, 408); bei 13,5° in 50 Thln. H_2O, diese Lösung trübt sich bei 50° milchig (BALBIANO, *B.* 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in koncentrirtem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN, AUDIGÉ, *B.* 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols, durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. Fuselöl liefert mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat: $2Hg_2C_2O_4.Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). Chlor in Fuselöl geleitet giebt Amylchlorid und ölige Körper: C_5H_9ClO, $C_5H_8Cl_2O$ (zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und $C_5H_7Cl_5$ (das, über Kalk destillirt, in HCl und $C_5H_6Cl_4$ zerfällt) (BARTH, *A.* 119, 216). Mit Chlorkalk entstehen Isovaleraldehyd und Isovaleriansäureisoamylester und ein bei 72° siedendes Chlorid C_4H_9Cl (?) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 116). Zinkchlorid und Fuselöl geben Amylen, Pentan und deren Homologe.

Additionsprodukte $3C_5H_{12}O.CaCl_2$. Krystallbüschel (HEINDL, *M.* 2, 209). — $SnCl_4.2C_5H_{12}O$. Zerfließliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben auf 100° erhitzt Amylen und Amylenchlorid: $2(SnCl_4.2C_5H_{12}O) = 3C_5H_{10} + C_5H_{10}.Cl_2 + SnCl_4 + SnCl_2 + 4H_2O$ (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249). — $SbCl_5.C_5H_{12}O$ krystallisirt.

Alkoholate. $Na.C_5H_{11}O.2C_5H_{12}O$ (FRÖLICH, *A.* 202, 295). Kohlenoxyd, bei 165° über Natriumisoamylat $Na.C_5H_{11}O$ geleitet, erzeugt Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$. Ist dem Natriumisoamylat Aetznatron beigemengt, so entstehen die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, sowie die Ketone $C_{11}H_{22}O$ (?), und $C_{11}H_{20}O$ (?) (Siedep.: 280—285°). Wirkt endlich das Kohlenoxyd bei 160° auf ein Gemenge von $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerat, so resultiren die Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{15}H_{30}O_2$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294). — $Al(OC_5H_{11})_3$. *Darstellung.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 7). — Schmelzp.: 70°; spec. Gew. = 0,9804 bei 4°. — $C_5H_{11}.OTl$ entsteht beim Erhitzen von Thalliumäthylat mit Fuselöl (LAMY, *J.* 1864, 465). Oel, spec. Gew. = 2,5.

3. Aktiver Amylalkohol (Methyläthylcarbin-Carbinol) $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.OH$ (?) (L. PASTEUR, *A.* 96, 255; POPOW, *B.* 6, 560; LEY, *B.* 6, 1362; BAKHOVEN, *J. pr.* [2] 8, 272; LE BEL, *B.* 6, 70; 9, 358, 732; *Bl.* 25, 545; CHAPMAN, *Z.* 1870, 406; PEDLER, *A.* 147, 243).

Käuflicher Amylalkohol dreht meistens die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt er sich in einen aktiven und inaktiven Theil trennen. Das Barytsalz der aktiven Amylschwefelsäure ist in Wasser 2½ mal löslicher, als jenes der inaktiven Säure. Aktiver Alkohol verbindet sich, in der Wärme, viel schwerer mit Salzsäure, als inaktiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol drehte α_D = —4,38° (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungsvermögen zerstört. Das Natriumamylat, aus aktivem Alkohol dargestellt, dreht bereits nicht. — Eine verdünnte

wässerige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit Hefe, Schimmel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden Alkohol, der ein linksdrehendes Amyljodid liefert (LE BEL, *Bl.* 31, 104).

Siedep.: 128° (PEDLER).

Nach der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass optisch-aktive Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der aktive Alkohol bei der Oxydation eine von der gewöhnlichen Valeriansäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ verschiedene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei 170° siedende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei 175°) und Kohlensäure, während inaktiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach CHAPMAN, SMITH (*J.* 1869, 367) giebt aktiver Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. — Die Eigenschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich, dass das Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbincarbinol und normalen Amylalkohol enthält (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365).

Methyläthylcarbincarbinol entsteht beim Behandeln von Tiglinaldehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123). — Siedep.: 125—126°.

4. Alkohol $(CH_3)_3.C.CH_2.OH$. Unbekannt.

Sekundäre Alkohole. 1. Methylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; BELOHOUBEK, *B.* 9, 924). Chlor, in normales Pentan geleitet, giebt sekundäres Chlorid $C_5H_{11}Cl$, neben primärem (SCHORLEMMER, *A.* 161, 263). Amylen (aus Diäthylcarbinol) $C_2H_5.CH:CH.CH_3$ (WÜRTZ, *A.* 148, 132) und ebenso Aethylallyl $C_2H_5.CH_2.CH:CH_2$ verbinden sich mit HJ zu sekundärem Jodid (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 179, 313; WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 347). Aus Zinkpropyl und Acetylchlorid (MARKOWNIKOW, *Ж.* 15, 407) (s. S. 231), neben Aethylalkohol (WAGNER, *Ж.* 16, 333).

Siedep.: 118,5° bei 753,2 mm (S., W.); spec. Gew. = 0,8239 bei 0° (BELOHOUBEK). Bei der Oxydation entsteht Methylpropylketon. Giebt mit Kali und Jod Jodoform. Löst sich in 6 Vol. Wasser.

Lässt man in (aus $CH_3.CO.C_3H_7$ bereitetem) Methylpropylcarbinol Penicillium glaucum sich entwickeln, so zeigt der restirende Alkohol ein Drehungsvermögen für 22 cm = — 12° 33′ (LEBEL, *J.* 1879, 492).

2. Methylisopropylcarbinol (sekundärer Isoamylalkohol) $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 339). Aus Bromacetylbromid $CH_2Br.COBr$ (WINOGRADOW, *A.* 191, 125) oder Chloracetylchlorid (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 86) und Zinkmethyl. Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN erhalten werden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und Methylisopropylcarbinol (LE BEL, *B.* 5, 216).

Siedet bei 112,5° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); spec. Gew. = 0,833 bei 0°, = 0,819 bei 19° (W.). Wird durch koncentrirte H_2SO_4 oder schwache Jodwasserstoffsäure in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit PCl_5 oder HJ Derivate des tertiären Amylalkohols. Seine Ester entstehen aus Isopropyläthylen C_5H_{10} (Siedep.: 21,2°) und HJ oder HBr u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxydirt zu Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

3. Diäthylcarbinol $(C_2H_5)_2.CH.OH$. *Bildung.* Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Aethyljodid und Zink und zerlegt das Produkt mit Wasser (SAYTZEW, WAGNER, *A.* 175, 351).

Flüssig. Siedep.: 116,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Diäthylketon.

Tertiärer Amylalkohol (Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat) $(CH_3)_2.C(C_2H_5).OH$. *Bildung.* Der Jodwasserstoffester $C_5H_{11}J$ entsteht aus Fuselölamylen und HJ (WÜRTZ, *A.* 125, 114; 127, 236; 129, 365; BERTHELOT, *A.* 127, 69 und 237; FLAWITZKY, *A.* 179, 348). Aus Zinkmethyl und Propionylchlorid $CH_3.CH_2.COCl$ (POPOW, *A.* 145, 292; JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336). Aus Fuselölamylen und koncentrirter Schwefelsäure (OSIPOW, *B.* 8, 1240).

Darstellung. 300 ccm Amylen und 600 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2O und 1 Vol. H_2SO_4) werden bei 0° oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY).

Flüssig, schmilzt bei — 12° (WYSCHNEGRADSKY); siedet bei 102,5°; spec. Gew. = 0,828 bei 0°; 0,812 bei 12°. Siedep.: 101,6 — 102° bei 762,2 mm; spec. Gew. = 0,7241 bei 101,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,283$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton (W.). Seine Ester entstehen auch bei der Einwirkung von HJ, PCl_5 u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol.

6. Alkohole $C_6H_{14}O$. Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs sekundäre, drei tertiäre.

Primäre. 1. Normaler Hexylalkohol $CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Im Weintreberfuselöl (FAGET, *A.* 88, 325). An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Oktylverbindungen, im Oel des Samens von Heracleum giganteum (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193). Im Oele der Früchte von Heracleum spondylium ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* 185, 41).

Bildung. Normalhexan aus Petroleum oder Mannit, giebt beim Chloriren viel sekundäres und wenig normales Hexylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 161, 271; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 294; 127, 191). Durch Reduktion von Capronaldehyd (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 135). Beim Destilliren von salpetrigsaurem Hexylamin (dargestellt durch Fällen von salzsaurem Hexylamin mit $AgNO_2$) mit Wasser (FRENTZEL, *B.* 16, 744).

Siedet bei 157,2° (kor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,8204 bei 20°; — 0,8107 bei 40° (LIEBEN, JANECEK). Siedep.: 156,4–156,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,8327 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_3 8271.t + 0{,}0_5 12682.t^2 + 00_8 70955.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 82).

2. Isohexylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Reduktion von Isobutylessigsäurealdehyd mit Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (ROSSI, *A.* 133, 180). — Flüssig. Siedep.: 150°.

Vielleicht ist der im Weintreberfuselöle enthaltene und der aus Petroleumhexan dargestellte Hexylalkohol nicht normaler Hexylalkohol, sondern Isohexylalkohol (s. normaler Hexylalkohol).

3. Pentylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CH_2.OH$ (?). *Vorkommen.* An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden in den über 220° siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, *A.* 195, 102).

Bildung. Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, *B.* 6, 147).

Siedep.: 152—153° (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei 15°. Wird von Chromsäuregemisch zu Capronsäure $C_6H_{12}O_2$ oxydirt (KÖBIG).

4. Methylpropylcarbin-Carbinol (Methylpropyläthol) $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Methyläthylallylalkohol u. s. w., beim Behandeln von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 31) — *Darstellung.* Siehe Methyläthylallylalkohol. Das Gemenge von Methylpropylcarbincarbinol und Methyläthylallylalkohol wird mit der 30fachen Menge Wasser und dann mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Man kocht nun 12 Stunden lang am Kühler und destillirt dann ²/₃ der Flüssigkeit ab. Das im Destillat befindliche Oel wird destillirt, das Destillat mit $NaHSO_3$ geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, erst über K_2CO_3, dann über CaO entwässert und hierauf fraktionnirt.

Flüssig, Siedep.: 146,8° bei 737 mm. Spec. Gew. = 0,8375 bei 0°; = 0,8257 bei 17,6° Optisch-inaktiv. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$, den Hexylester dieser Säure und etwas Methylpropylketon.

Sekundäre. 1. Methylbutylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Das Jodid dieses Alkohols entsteht bei der Destillation von Mannit oder Dulcit mit Jodwasserstoff (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 129; *J.* 1863, 518; HECHT, *A.* 165, 146). Das Chlorid $C_6H_{13}Cl$ entsteht aus Normalhexan und Chlor, neben primärem Hexylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272). Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 178, 22) (siehe Aethylpropylcarbinol). Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, aus denen ein bei 125—129° und ein bei 132–137° siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbinol (MORGAN, *A.* 177, 307).

Siedet bei 136°; spec. Gew. = 0,8327 bei 0° (E., W.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei 140—141° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272).

2. Methyl-β-Butylcarbinol $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Methyl-β-Butylketon (WISLICENUS, *A.* 219, 309). — *Darstellung.*. Man vermischt 150 g Methylbutylketon mit dem doppelten Volumen Aether und 250 g Wassser und trägt, in Portionen von 2 g, 75 g Natrium ein, unter guter Abkühlung. So oft ein Stück Natrium gelöst ist, wird gut umgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, aus dem Wasserbade destillirt und dann über freiem Feuer. Erst geht das Carbinol $C_6H_{14}O$ über, dann das Pinakon $C_{12}H_{24}(OH)_2$ (W.). — Dickliches Oel. Siedep.: 134° (i. D.). Spec. Gew. = 0,8307 bei 18°/4°.

3. Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol) $(CH_3)_3C.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Pinakolin und Natriumamalgam (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

Bei 0° seideglänzende Nadeln; schmilzt bei +4°; riecht campherig. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,8347 bei 0°. Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethylessigsäure. Mit Brom entsteht $C_6H_{12}.Br_2$ u. s. w.

4. Aethylpropylcarbinol $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, *B.* 8, 1019; OECHSNER, *Bl.* 25, 7).

Siedep.: 135° (kor.), spec. Gew. = 0,8335 bei 0°, = 0,8188 bei 20° (V.). Giebt mit Chromsäure Aethylpropylketon und Propionsäure.

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt (138°) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen aufserdem C_6H_{12} (Siedep.: 66—68°), $C_{12}H_{24}O_2$ (Siedep.: 200°), $C_{22}H_{26}O$ (siedet über 300°) (LIEBEN, *A.* 178, 22).

Tertiäre. 1. Methyldiäthylcarbinol $(C_2H_5)_2C(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Zinkäthyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615). Entsteht, neben Hexylen und Hexan, beim Behandeln von Methyl-β-Butylcarbinoljodid $CH_3.CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$, in eisessigalkoholischer Lösung, mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 315). Bei mehrtägigem Stehen von Methyldiäthylcarbinoljodid mit sehr verdünnter Kalilauge, in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 219, 319).

Siedet bei 121—122,5° bei 758 mm (von 0°) (JAWEIN, *A.* 195, 258). Erstarrt nicht bei — 38°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

2. Dimethylpropylcarbinol $(CH_3)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, *Z.* 1865, 617).

Siedet bei 122,5—123,5° bei 762 mm (JAWEIN, *A.* 195, 254). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure; erstarrt nicht bei — 38°.

3. Dimethylisopropylcarbinol $(CH_3)_2.C(CH[CH_3]_2).OH$. *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, *Z.* 1871, 275). Aus α-Brompropionylbromid $CH_3.CHBr.COBr$ und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 82). Aus Dichloracetylchlorid und Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 82). I. $CHCl_2.COCl + Zn(CH_3)_2 = CHCl_2.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$; — II. $CHCl_2.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)_2 = CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)Cl$; — III. $CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + H_2O = CH(CH_3)_2.C(CH_3)_2.OH + ZnO + CH_4$. Aus Chloral und ($2\frac{1}{2}$ Mol.) Zinkmethyl (RIZZA, *Ж.* 14, 99).

Siedet bei 117° bei 744,0 mm (PAWLOW, *A.* 196, 123); spec. Gew. = 0,8387 bei 0°; = 0,8232 bei 19° (PAWLOW). Riecht campherig; erstarrt bei — 14°. Die Oxydation liefert Aceton und wenig Essigsäure.

7. Alkohole $C_7H_{16}O$.

Primäre. 1. Normaler Heptylalkohol $CH_3(CH_2)_5.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, *A.* 124, 352). Durch Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natron, neben sekundärem Oktylalkohol (CHAPMAN, *Z.* 1865, 737; WILLS, *J.* 1853, 508; PETERSEN, *A.* 118, 69; RAILTON, *J.* 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278).

FAGET, (*J.* 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfuselöl abgeschieden, der zwar bei 155—160° siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

Darstellung. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Thln. Oenanthol mit 1 Thl. Eisessig fügt man eine geringe Menge 50procentiger Essigsäure und dann nach und nach zweiprocentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Oel, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Hierauf wird das abgeschiedene Oel mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und der über K_2CO_3 entwässerte Heptylalkohol unter vermindertem Drucke (90—100 mm) destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektifikation bei gewöhnlichem Druck (JOURDAN, *A.* 200, 102; vrgl. SCHORLEMMER, *A.* 177, 303; CROSS, *A.* 189, 2). — Zweckmäfsiger reducirt man das Oenanthol durch Zinkstaub und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 16, 1723).

Siedep.: 175,5° (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, *A.* 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei 0°; = 0,830 bei 16° (CROSS). Siedep.: 175,8° (i. D.); spec. Gew. = 0,8342 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_3 80165.t + 0,0_6 22422.t^2 + 0,0_7 10972.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 84).

2. Isohexylcarbinol (?) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ (?). *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, *A.* 166, 167), und ebenso aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

Siedet bei 163—165° (GR.), bei 165—170° (SCH.). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_7H_{14}O_2$ (Isoönanthsäure).

Sekundäre. 1. Dipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.CH.OH$. *Bildung.* Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1869, 513; KURTZ, *A.* 161, 205). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 345).

Flüssig, siedet bei 149—150°; spec. Gew. = 0,814 bei 25° (K.); Siedep.: 153—154°; spec. Gew. = 0,8325 bei 0° (SCH.).

2. Diisopropylcarbinol $([CH_3]_2CH)_2.CH.OH$. *Bildung.* Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 333).

Siedet bei 131—132°; spec. Gew. = 0,8323 bei 17°.

3. Methylamylcarbinol $CH_3(CH_2)_4.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Das Chlorid dieses Alkohols entsteht bei der Chlorirung von Normalheptan, neben primärem Chlorid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315; 161, 278); aus (Petroleum-) Heptylen und Salzsäure (MORGAN, *A.* 177, 308; vgl. PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528).

Siedet bei 164—165°; giebt oxydirt ein Keton $C_7H_{14}O$ (siedet bei 150—152°) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

4. Methylisoamylcarbinol $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, *A.* 166, 167). Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 309).

Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 0,8185 bei 17,5°. Riecht fuselig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylisoamylketon (Siedep.: 142—144°), resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.). Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148—150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142—146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, *A.* 166, 172).

5. Aethylisobutylcarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Zinkäthyl (WAGNER, *Ж.* 16, 287).

Siedep.: 147—148° bei 756,5 mm. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Aethylisobutylketon, Essigsäure und Isovaleriansäure.

6. Heptylalkohole aus Heptylen (MORGAN, *A.* 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 127, 318; 136, 268; 161, 278; 166, 172). a) Aethylbutylcarbinol (?) $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene, die bei 96—99° sieden. Ein Theil der Letzteren verbindet sich, in der Kälte, mit Salzsäure zu einem bei 138—142° siedenden Chlorid, das sich aber, beim Behandeln mit Kaliumacetat, in C_7H_{14} und HCl spaltet. Aus dem entsprechenden Jodid kann jedoch ein Alkohol $C_7H_{16}O$ gewonnen werden, der bei 140—141° siedet und durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt wird.

Das in der Kälte nicht mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit HJ, das Jodid des b) Methylamylcarbinols.

Tertiäre. 1. Triäthylcarbinol $(C_2H_5)_3.C.OH$. *Bildung.* Aus Propionylchlorid und Zinkäthyl (NAHAPETIAN, *Z.* 1871, 274).

Siedet bei 140—142°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0°. Giebt bei Oxydation Essigsäure und Propionsäure.

2. Dimethylisobutylcarbinol (Pseudoheptylenhydrat) $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isovalerylchlorid und Zinkmethyl (PAWLOW, *A.* 173, 192). Aus Pseudoheptylen $(CH_3)_2:C:CH.CH(CH_3)_2$ und Jodwasserstoff und Zerlegen des gebildeten Jodids mit Silberoxyd (MARKOWNIKOW, *Z.* 1871, 269).

Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 130° (P.). Erstarrt nicht bei — 20°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Isobuttersäure. Aus dem Jodid $C_7H_{15}J$ entsteht, durch alkoholisches Kali, ein bei 83—84° siedendes Heptylen (spec. Gew. = 0,7144 bei 0°), das sich leicht mit HJ verbindet.

3. Methyläthylpropylcarbinol $(CH_3.C_2H_5.C_3H_7):C.OH$. *Bildung.* Aus Butyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 122).

Siedet bei 135—138°; giebt ein bei 90—95° siedendes Heptylen.

4. Methyläthylisopropylcarbinol $(CH_3.C_2H_5):C(OH).CH.(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isobutyrylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 124).

Siedet bei 124—127°. Das Heptylen daraus siedet bei 75—80°.

Bei der Einwirkung von α-Brombutyrylbromid auf Zinkmethyl erhielt KASCHIRSKY (*Ж.* 13, 89) einen tertiären Heptylalkohol, der sehr wahrscheinlich Methyläthylisopropylcarbinol war. Derselbe war flüssig, erstarrte nicht bei — 30°. Siedep.: 138 bis 140° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,8487 bei 0°; = 0,8329 bei 21°. Giebt bei der Oxydation Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure. Das Heptylen aus diesem Alkohol siedete bei 92—95°.

5. Pentamethyläthol $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl, unter Zusatz von etwas Natrium (BUTLEROW, *A.* 177, 176. Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird durch Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols. Aus Bromisobutyrylbromid $(CH_3)_2.CBr.COBr$ und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). Aus Trichloracetylchlorid und (5 Mol.) Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 78).

Das Hydrat des Pentamethyläthols $2C_7H_{16}O + H_2O$ bildet lange, campherig riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83°, verflüchtigt sich sehr leicht und ist in Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie krystallinische Pentamethyläthol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr begierig Wasser an. Aus dem Jodid des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen ab, das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

8. Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

Primäre. 1. Normaler Oktylalkohol $CH_3(CH_2)_6.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von Heracleum spondylium L. (ZINCKE, *A.* 152, 1; MÖSLINGER, *A.* 185, 26). Das Oel aus Heracleum giganteum besteht aus Oktylacetat und Hexylbutyrat (ZINCKE, FRANCHIMONT, *B.* 4, 822). Das Oel der reifen Früchte von Pastinaca sativa L. besteht fast ganz aus Oktylbutyrat (RENESSE, *A.* 166, 80).

Siedet bei 190—192°; spec. Gew. = 0,830 bei 16° (ZINCKE). Siedep.: 195,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8375 bei 0°; spec. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_375268.t + 0,0_513293.t^2 + 0,0_834642.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 84). Giebt bei der Oxydation Caprylsäure.

Derselbe (?) Alkohol kann auch aus Derivaten des Petroleumoktans gewonnen werden (SCHORLEMMER, *A.* 152, 155).

2. Primäres Diisobutylhydrat s. unten.

Sekundäre. 1. Methylhexylcarbinol $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von ricinölsaurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, *A.* 97, 34; MOSCHNIN, *A.* 87, 111; DACHAUER, *A.* 106, 269; SCHORLEMMER, *A.* 147, 222; STÄDELER, *J.* 1857, 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der That zuweilen gebildet zu werden. Nach NEISON (*Soc.* [2] 12, 301, 507, 837) sind die Produkte verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht auch durch Chloriren des Petroleumoktans (SCHORLEMMER, *A.* 152, 152; PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von Curcas purgans (SILVA, *Z.* 1869, 185). — *Darstellung.* Nach STÄDELER, *J.* 1857, 359.

Siedet bei 179,5° (SCHORLEMMER, *J.* 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei 16° (NEISON). Siedep.: 177,6—177,8° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28). Siedep.: 179—179,2° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,67815 bei 179°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 1262,105 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 25, 141). Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$ und dann Essigsäure und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Oktan wird ein höherer Siedepunkt (180—184°) angegeben. SCHORLEMMER (*A.* 152, 157) erhielt aus Oktan, aufser Methylhexylcarbinol, noch einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Propion- und Valeriansäure gab.

2. Caprylenhydrat. *Bildung.* Das Jodid dieses Alkohols entsteht aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, *Z.* 1868, 492; 1869, 727).

Siedet bei 174—178°. Spec. Gew. = 0,811 bei 0°. Giebt bei der Oxydation Essigsäure, Capronsäure und ein Keton $C_8H_{16}O$, also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

3. $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$. Aus Bromacetylbromid und Zinkäthyl (WINOGRADOW, *A.* 191, 140).

Siedep.: 164—166°. Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen.

4. Diisobutylhydrat $C_8H_{17}.OH$. a) Primärer Alkohol. *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, *Soc.* 35, 127).

Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 179—180°. Spec. Gew. = 0,841 bei 0°; 0,828 bei 20°; 0,821 bei 30° (gegen Wasser von 4°). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_8H_{16}O_2$.

b) Sekundärer Alkohol. *Bildung.* Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge.

Siedep.: 160—163°. Spec. Gew. = 0,820 bei 15°; 0,811 bei 30°. Giebt bei der Oxydation ein Keton $C_8H_{16}O$.

Tertiäre. 1. Diäthylpropylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* 1865, 615).

Siedet bei 145—155°.

2. Isodibutol $(CH_3)_3C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Jodwasserstoff-Diisobutylen und Ag_2O (BUTLEROW, *A.* 189, 53).

Siedep.: 146,5—147,5°. Spec. Gew. = 0,8417 bei 0°. Erstarrt bei −20°. Giebt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure $C_8H_{16}O_2$ und ein Keton $C_7H_{14}O$.

9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$.

Normale. 1. *Bildung.* Aus Petroleumnonan (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 186—189°. Spec. Gew. = 0,855 bei 18,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 164).

2. Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Siedep.: 205—212°. Spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfosäure.

Sekundärer. Aethylhexylcarbinol $C_2H_5.CH(OH).C_6H_{13}$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Zinkäthyl und Zerlegen des Gemisches, nach zweimonatlichem Stehen, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 306). — Flüssig. Siedep.: 194,5—195° bei 750 mm. Spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,825 bei 20°/4°. Liefert bei der Oxydation Aethylhexylketon.

10. Dekatylalkohole (Dekylalkohole) $C_{10}H_{22}O$.

1. Normaldekylalkohol $CH_3(CH_2)_8.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Reduktion von Caprinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — *Darstellung.* Man verseift Essigsäuredekylester (s. d.) durch alkoholisches Kali.

Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, das beim Abkühlen zu grofsen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln oder auch grofsblätterig erstarrt. Schmelzp.: +7°. Siedep.: 119° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) bei 7° = 0,8389; bei 20° = 0,8297; bei 98,7° = 0,7734.

2. Propylhexylcarbinol $C_3H_7.CH(OH).C_6H_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Normalheptylalkohol, beim Zusammenbringen von Oenanthol mit Zinkpropyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach drei Wochen, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 329).

Dickes Oel. Siedep.: 210—211°. Spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,826 bei 20°/0°. Liefert bei der Oxydation Propylhexylketon.

3. Aus Petroleumdekan. (Primär?). Siedet bei 210—215° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,858 bei 18,5° (LEMOINE, *Bl.* 41, 166).

4. Isocaprinalkohol. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, *J.* 1864, 338; *Z.* 1870, 415).

Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm. Spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinaldehyd und die Säure $C_{10}H_{18}O_2$.

Aus Isovaleriansäure-Isoamylester und Natrium entsteht ein bei 225—235° siedender Alkohol (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). Spec. Gew. = 0,8396.

5. Diisoamylalkohol. *Bildung.* Durch Chloriren von Diisoamyl entstehen zwei Chloride $C_{10}H_{21}Cl$, aus denen zwei Alkohole (Siedep.: 202—203° und 211—213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern bei der Oxydation mit CrO_3 Essigsäure (GRIMSHAW, *B.* 10, 1602).

11. Hendekatylalkohole $C_{11}H_{24}O$.

1. Aus Rautenöl und Natriumamalgam entsteht ein sekundärer Alkohol (GIESECKE, *Z.* 1870, 428). — Siedet bei 228—229°. Spec. Gew. = 0,8268 bei 19°.

2. Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). — Siedep.: 245—255°.

12. Dodekylalkohole $C_{12}H_{26}O$.

1. Normaldodekylalkohol. *Bildung.* Durch Reduktion von Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$ (KRAFFT, *B.* 16, 1719). — *Darstellung.* Wie bei Normaldekylalkohol.

Grofse, silberglänzende Blätter (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 24°; Siedep.: 143,5° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8309 bei 24°; = 0,8201 bei 40°; = 0,7781 bei 99°.

2. Alkohol. *Bildung.* Aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404). — Siedep.: 265—275°.

13. Alkohole $C_{14}H_{30}O$.

1. Normaltetradekylalkohol. *Bildung.* Bei der Reduktion von Myristinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1720). — Schmelzp.: 38°. Siedep.: 167° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8236 bei 38°; = 0,8153 bei 50°; = 0,7813 bei 98,9°.

2. Amylheptyläthylalkohol $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CH_2.OH$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln des Alkohols $C_{14}H_{28}O$ oder des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2811). Beim Behandeln von Diönanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$ mit Zink und Eisessig (PERKIN, *Soc.* 43, 76).

Flüssig. Erstarrt bei — 10° zu einer wachsartigen Masse. Siedep.: 270—275°. Spec. Gew. = 0,8368 bei 15°; = 0,8301 bei 30°.

14. Cetylalkohol (Aethal) $C_{16}H_{34}O$. *Vorkommen.* An Palmitinsänre gebunden im Wallrath (CHEVREUL, Recherches sur les corps gras, 170). In der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, *H.* 3, 225). — *Bildung.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Baryt (SCHORLEMMER, *B.* 3, 616). Bei der Reduktion von Palmitinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1721). — *Darstellung.* 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme $CaCl_2$-Lösung gegossen. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, das rückständige Aethal wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisirte Aethal wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, *J.* 1862, 413). Da demselben leicht etwas Oktadekylalkohol $C_{18}H_{38}O$ anhaftet, so führt man es in das Acetat über und reinigt dieses durch Fraktionniren im Vakuum (s. Oktadekylalkohol).

Krystallisirt aus Weingeist in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 49—49,5° (HEINTZ, *J.* 1852, 504); bei 50°; siedet unzersetzt bei 344°. Siedep.: 189,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8176 bei 49,5°; = 0,8105 bei 60°; = 0,7837 bei 98,7° (KRAFFT). Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

Derivate: FRIDAU, *A.* 83, 1. — $C_{16}H_{33}.O.Na$ schmilzt bei 110°.

15. Oktadekylalkohol $C_{18}H_{38}O$. *Vorkommen.* An Säuren gebunden im Wallrath (KRAFFT, *B.* 17, 1628; vgl. HEINTZ, *A.* 92, 299). — *Bildung.* Durch Reduktion von Stearinaldehyd (KRAFFT, *B.* 16, 1722). — *Darstellung.* Man stellt aus Wallrath (rohen) Cetylalkohol dar, führt diesen (durch Essigsäure + HCl) in das Acetat über und trennt die Acetate $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$ und $C_2H_3O_2.C_{18}H_{37}$ durch Fraktionniren im Vakuum (KRAFFT, *B.* 17, 1628).

Grofse, silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Siedep.: 210,5° bei 15 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter einem Druck von 100 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande und gegen Wasser von 4° = 0,8124 bei 59°; = 0,8048 bei 70°; = 0,7849 bei 99,1°.

16. Alkohole $C_{27}H_{56}O$.

1. Cerylakohol. *Vorkommen.* An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachse (BRODIE, *A.* 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des Mohns (Opiumwachs) besteht aus palmitinsaurem Cerylester (schmilzt bei 79°), cerotinsaurem Cerylester und einem dritten Körper (HESSE, *B.* 3, 637), An Säuren gebunden im Wollschweifse der Hammel (BUISINE, *Bl.* 42, 201). — *Darstellung.* Chinesisches Wachs wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit $BaCl_2$ gefällt und der Cerylalkohol aus dem Niederschlage mit Weingeist ausgezogen.

Krystalle, Schmelzp.: 79°. Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$. Chlor liefert ein Harz $C_{24}H_{41}Cl_{13}O$.

2. Isocerylalkohol. Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des Wachses von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{27}H_{56}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2113).

Krystalle, Schmelzp.: 62°.

3. Ein bei 76° schmelzender Alkokol $C_{27}H_{56}O$ findet sich, an Säuren gebunden, im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 293). Derselbe liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$.

17. Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$. *Vorkommen.* Palmitinsäuremyricylester ist der in Alkohol unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, *A.* 71, 147). Im Heu und Stroh (?) (KÖNIG, *B.* 3, 566). Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, *Z.* 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING, *A.* 183, 344) und anderen Körpern (STÜRCKE, *A.* 223, 283). — *Darstellung* aus Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING.

Krystallisiert aus Aether in kleinen Nadeln; schmilzt bei 85°. Mit Natronkalk auf 200° erhitzt, entsteht Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

18. Tarchonylalkohol $C_{50}H_{102}O$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern von Tarchonanthus camphoratus (Cap der guten Hoffnung) (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 227). — *Darstellung.*

Man kocht die getrockneten Blätter mit Alkohol aus und reinigt die ausgeschiedene Masse durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol.

Silberglänzende Schuppen. Schmelzp.: 82°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Wird von Vitriolöl, konc. HCl oder schmelzendem Kali nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein bei 68—70° schmelzendes Chlorid, das aus Alkohol in glänzenden, kleinen Platten krystallisirt.

Substitutionsprodukte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Der Wasserstoff im Alkoholradikal der Alkohole kann durch Haloïde (Cl, Br, J, CN) vertreten werden, nicht aber der Wasserstoff im Hydroxyl. Leitet man Chlor in einen primären oder sekundären Alkohol, so wird — ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} — Wasserstoff durch Chlor verdrängt, und zwar erfolgt der Angriff des Chlors, wie fast immer in solchen Fällen, am hydroxylhaltigen Kohlenstoffatom, also dort, wo sich bereits ein negatives Element befindet:

$$CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHCl.OH + HCl.$$

Halogene und Hydroxyl — als zwei negative Stoffe — können nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein, es tritt daher, im Momente der Bildung jenes gechlorten Alkohols, sofort ein weiteres Zerfallen ein:

$$CH_3.CHCl.OH = CH_3.CHO + HCl.$$

Es entsteht also in diesem Falle ein Aldehyd, und das Chlor hat daher auf den Alkohol oxydirend (wasserstoffentziehend) eingewirkt. Das Chlor kann dann auf den Aldehyd weiter einwirken, aber auch der frei werdende Chlorwasserstoff bewirkt Nebenreaktionen, er verbindet sich mit dem Alkohol, mit dem Aldehyd u. s. w. Die Einwirkung des Chlors auf primäre Alkohole ist demnach eine sehr komplicirte.

Mit sekundären Alkoholen ist die Reaktion ähnlich wie bei primären:

$$CH_3.CH(OH).CH_3 + Cl_2 = CH_3.CCl(OH).CH_3 + HCl = CH_3.CO.CH_3 + 2HCl$$
$$\text{und} \quad CH_3.CH(OH).CH_3 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3 + H_2O.$$

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole durch Radikale vertreten, so kann auch ein Haloïd an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein: $CH_3.CHCl.OC_2H_5$.

Gechlorte und gebromte Alkohole entstehen durch Behandeln von zwei- und dreiatomigen Alkoholen mit Haloïdsäuren (oder mit PCl_5, PBr_3):

$$CH_2(OH).CH_2(OH) + HCl = CH_2(OH).CH_2Cl + H_2O$$
$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O.$$

Jodirte Alkohole können auf diese Weise nicht dargestellt werden, weil die Wirkung des HJ sich sofort auf alle Hydroxyle erstreckt (S. 208). Man erhält die jodirten Alkohole durch Behandeln der gechlorten Alkohole mit HJ oder durch direkte Vereinigung von HJ mit Alkylenoxyden $C_nH_{2n}.O$:

$$CH_3.\overbrace{CH.CH_2}^{O} + HJ = CH_3.CH(OH).CH_2J.$$

In dieser Weise können auch gechlorte und gebromte Alkohole erzeugt werden. Gechlorte Alkohole entstehen ferner aus den Chloriden $C_nH_{2n-1}Cl$ durch Behandeln mit Schwefelsäure, ganz so wie die Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} erhalten werden können:

$$CH_2{:}CH.CH_2Cl + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2Cl.$$

Durch Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (oder deren Haloïdderivaten) mit unterchloriger Säure:

$$CH_2{:}CH_2 + ClOH = CH_2Cl.CH_2.OH.$$

Mehrfach-haloïdsubstituirte Alkohole werden gebildet durch direkte Vereinigung von Haloïden mit Alkoholen $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$:

$$CH_2{:}CH.CH_2.OH + J_2 = CH_2J.CHJ.CH_2.OH.$$

Die Homologen des Zinkmethyls bewirken eine Reduktion von halogensubstituirten Aldehyden zu halogensubstituirten Alkoholen. Aus Chloral $CCl_3.CHO$ und Zinkäthyl entsteht Trichloräthylalkohol $CCl_3.CH_2.OH$ (S. 230). Durch Zinkmethyl erfolgt Reduktion des Aldehyds und zugleich Synthese eines kohlenstoffreicheren Alkohols. Aus Chloral und Zinkmethyl resultirt auf diese Weise Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CH(OH).CH_3$.

Die substituirten Alkohole behalten viele der charakteristischen Eigenschaften der Stammsubstanzen. Der Wasserstoff im Hydroxyl kann z. B. durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Primäre Alkohole liefern bei der Oxydation (mit CrO_3) die entsprechende Säure:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + O_2 = CH_2Cl.CO_2H + H_2O.$$

PCl_5 ersetzt den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Chlor:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2Cl + HCl + POCl_3.$$

Alkalien wirken sehr leicht auf halogensubstituirte Alkohole ein und entziehen das Haloïd als Haloïdwasserstoff. Aus einem einfach-substituirten Alkohol entsteht auf diese Weise ein Alkylenoxyd:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + KHO = \overbrace{CH_2.CH_2}^{O} + KCl + H_2O.$$

Aus einem disubstituirten Alkohol $C_nH_{2n+2}O$ kann ein ungesättigter Alkohol hervorgehen:

$$CH_2J.CHJ.CH_2.OH + KOH = C_2H_2J.CH_2.OH + KJ + H_2O.$$

Beim Behandeln der substituirten Alkohole mit KHS (oder mit K_2S) entstehen Thioalkohole (oder Sulfide):

$$CH_2Cl.CH_2.OH + KHS = CH_2(SH).CH_2(OH) + KCl.$$

Ammoniak erzeugt Amidoalkohole:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CH_2 OH + NH_4Cl.$$

Mit Kaliumsulfit entstehen Alkoholsulfonsäuren:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = SO_3K.CH_2.CH_2.OH + KCl.$$

P_2O_5 wirkt wasserentziehend:

$$CH_3.CH(OH).CH_2Cl - H_2O = CH_3.CH:CHCl = CH_2:CH.CH_2Cl.$$

Die Haloïde können wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Bei den monosubstituirten Alkoholen gelingt dies durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + H_2 = CH_3.CH_2.OH + HCl.$$

Auch s-Dichlorisopropylalkohol $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ konnte auf diese Weise in Isopropylalkohol umgewandelt werden. Sonst aber bewirkt das gleichzeitig entstehende Natron Zersetzungen, indem Haloïdwasserstoff entzogen wird.

1. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

1. **α-Chloräthylalkohol** (Glykolchlorhydrin, Salzsäure-Glykolester) $C_2H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf 100° erwärmt (WÜRTZ, *A.* 110, 125); bei überschüssiger Salzsäure entsteht Aethylenchlorid (SCHORLEMMER, *Soc.* 39, 143). Aus Glykol und ClS (CARIUS, *A.* 124, 257). $2C_2H_6O_2 + 4ClS = 2C_2H_5ClO + 2HCl + SO_2 + S_3$. Aus Aethylen und ClOH (CARIUS, *A.* 126, 197; vgl. BUTLEROW, *A.* 144, 40). — *Darstellung.* Man leitet langsam trocknes Salzsäuregas durch, auf 148° erhitzten, Glykol, wobei das gebildete Chlorhydrin abdestillirt. Nach und nach steigert man die Temperatur des Bades auf 160° (LADENBURG, *B.* 16, 1408).

Siedep.: 128° (WÜRTZ); 130—131° (HENRY, *B.* 7, 70). Spec. Gew. = 1,24 bei 8°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Geht durch Natriumamalgam und Wasser in Alkohol über (LOURENÇO, *A.* 120, 92). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (KRIWAXIN, *Z.* 1871, 265). Entwickelt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$. Liefert mit Essigsäureanhydrid das Acetochlorhydrin $C_2H_3O_2.C_2H_4.Cl$. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfitlösung auf 180° wird Isäthionsäure gebildet

Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. Brom 3 Stunden lang auf 130 bis 140°, so entstehen, neben HCl und HBr, $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$, $C_2H_4.(OH).Br$, C_2H_4Br $(C_2H_2BrO_2)$, Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus C_2H_5ClO und HBr entstehen bei 160—170° wesentlich $C_2H_4.Cl_2$ und daneben $C_2H_4.ClBr$, $C_2H_4.Br_2$ und C_2H_5BrO (DEMOLE, *B.* 9, 556).

2. **Trichloräthylalkohol** $C_2H_3Cl_3O = CCl_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Chloral verbindet sich heftig mit Zinkäthyl, weshalb beide Körper, vor dem Zusammenbringen, mit Aether zu vermischen sind. $CCl_3.CHO + Zn(C_2H_5)_2 = CCl_3.CH_2.OZnC_2H_5 + C_2H_4$. Uebergiefst man die entstandene krystallinische Verbindung mit Wasser, so entsteht Trichloräthylalkohol (GARZAROLLI, *A.* 210, 63). $CCl_3.CH_2.OZnC_2H_5 + H_2O = CCl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$. Beim Kochen von Urochloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, *H.* 6, 487).

$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = C_2H_3Cl_3O + C_6H_{10}O_7$ (Glykuronsäure). Der gebildete Trichloräthylalkohol scheidet sich zunächst ölig ab; durch Fraktionniren und starkes Abkühlen wird er krystallisirt erhalten.

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 17,8°. Siedep.: 151° bei 737 mm, Spec. Gew. = 1,5500 bei 23,3°. Riecht angenehm ätherisch. Sehr hygroskopisch. Wenig löslich in Wasser; in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Giebt mit Acetylchlorid einen Essigester (s. Aethylacetat). Löst sich in Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) völlig auf; nach einiger Zeit erfolgt sehr heftige Einwirkung, und es resultiren Chloressigsäure, Trichloräthoxylessigsäure und wenig Ameisensäure. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydirt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichloräthylglykuronsäure über (E. KÜLZ, *Ztsch. f. Biol.* 20, 161).

3. α-**Bromäthylalkohol** (Glykolbromhydrin, Bromwasserstoffsäureglykolester) $C_2H_5BrO = CH_2Br.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 115—120°, neben Polyäthern (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 284). Aus Glykol und HBr bei 100° (HENRY, *J.* 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol und 1 Mol. PBr_5 (DEMOLE, *B.* 9, 48).

Siedep.: 147° (H.), 155° (L.); spec. Gew. = 1,66 bei 8° (H.).

4. α-**Dibromäthylalkohol** (Bromglykolbromhydrin) $C_2H_4Br_2O = CHBr_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus C_2H_3Br und einer 7—8procentigen Lösung von HBrO, neben $C_2H_3Br.Br_2$ und dem Körper $C_2H_7BrO_3$ (DEMOLE, *B.* 9, 49).

Flüssig; Siedep.: 179—181°; spec. Gew. = 2,35 bei 0°. In Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Reducirt die ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd $C_2H_3Br.O$ und HBr.

5. α-**Jodäthylalkohol** (Glykoljodhydrin, Jodwasserstoffsäureglykolester) $C_2H_5JO = CH_2J.CH_2.OH$. Glykol verbindet sich mit Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodid (SIMPSON, *A.* 113, 121). Man erhält das Jodhydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 144, 42).

Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Giebt mit Zinkmethyl Isopropylalkohol und mit $Zn(C_2H_5)_2$ sekundären Butylalkohol.

2. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

β-**Chlorpropylalkohol** (Normalpropylenglykolchlorhydrin) $C_3H_7ClO = CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Trimethylenglykol und Salzsäure, bei 100°, neben Trimethylenchlorid $C_3H_6Cl_2$ (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491).

Flüssig, Siedep.: 160—162° (kor.). Spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Löslich in 2 Thln. Wasser.

Chlorisopropylalkohol (Propylenglykolchlorhydrin) $C_3H_7ClO = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Propylenglykol und HCl (OSER, *A. Spl.* 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. konc. H_2SO_4 übergossen, nach 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10fachen Menge H_2O destillirt, geht in das Chlorhydrin C_3H_7ClO über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 367).

Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Löslich in Wasser. Giebt mit P_2O_5 ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen C_3H_5Cl (HENRY, *Z.* 1871, 600) und mit HNO_3 Chloressigsäure (HENRY, *Bl.* 25, 389). Zerfällt beim Erhitzen mit ZnO oder PbO in HCl, Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, *Ж.* 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (*Z.* 1870, 423; *Ж.* 8, 25) entsteht dasselbe Chlorhydrin aus Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (kor.); es wird von Chromsäuregemisch zu Chloraceton $CH_2Cl.CO.CH_3$ oxydirt. — Nach HENRY (*B.* 7, 1649, 1790) wird bei dieser Reaktion das Chlorhydrin $CH_3.CHCl.CH_2.OH$ erhalten, welches von Salpetersäure zu α-Chlorpropionsäure oxydirt wird.

α-β-**Dichlorpropylalkohol** (Allylalkoholchlorid) $C_3H_6Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, *A.* 156, 164; HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 179). Aus Allylchlorid C_3H_5Cl und ClHO (GEGERFELT, *A.* 154, 247; *B.* 6, 720; HENRY, *B.* 3, 352; 7, 414), vielleicht neben isomerem Dichlorhydrin.

Siedep.: 182°; spec. Gew. = 1,3799 bei 0°; = 1,3681 bei 11,5° (T.); = 1,355 bei 17,5° (G.). Giebt mit Kali Epichlorhydrin C_3H_5ClO (MÜNDER, TOLLENS, *Z.* 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu α-β-Dichlorpropionsäure oxydirt.

s-**Dichlorisopropylalkohol** s-(α-)Dichlorhydrin) $C_3H_6Cl_2O = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin und überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 92, 302). Aus Glycerin und Chlorschwefel (CARIUS, *A.* 122, 73). $C_3H_8O_3 + 4SCl = C_3H_6Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$. Beim Schütteln von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit rauchender Salz-

säure (REBOUL, A. Spl. 1, 225). Aus Allylchlorid und unterchloriger Säure (HENRY, B. 3, 352). — *Darstellung.* In einen Zwei-Literkolben mit Steigrohr bringt man 800 g Glycerin (bei 195° siedend) und trägt allmählich zwei Kilo Chlorschwefel ein, während, unter stetem Schütteln, im Kochsalzbade erhitzt wird. Nach 7—8 Stunden entfernt man das Kühlrohr und erhitzt noch eine Stunde lang. Dann fügt man das 2—3fache Vol. Aether hinzu, schüttelt, filtrirt und destillirt den Aether erst aus dem Wasserbade, dann über freiem Feuer. Ausbeute 700 g $C_3H_6Cl_2O$ (CLAUS, A. 168, 43). Man erhitzt Epichlorhydrin mit wässeriger Salzsäure (MARKOWNIKOW, A. 208, 352).

Siedep.: 176—177° (i. D.) Spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, B. 5, 258). Siedep.: 175,8—176,3° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 1,383 bei 0°, = 1,367 bei 19° (MARKOWNIKOW). Löslich in 9 Thln. Wasser bei 19° und in 6 Thln. bei 72° (MARKOWNIKOW). Löst $CaCl_2$. Wird von Natriumamalgam in Isopropylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, A. Spl. 5, 250). Natrium entzieht das Chlor und bildet Allylalkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, B. 5, 354); bei heftiger Einwirkung entsteht aber symmetrisches Dichloraceton (MARKOWNIKOW; HOERMANN, B. 13, 1707). Phosphorsäureanhydrid erzeugt Dichlorpropylen $C_3H_4Cl_2$ S. 184. Bei der Einwirkung von Chlorameisenester + Natriumamalgam bildet sich β-Dichloroxyisobuttersäureester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht Dichlordibromaceton und dann Chlortribromaceton. Festes Aetznatron spaltet Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin C_3H_5ClO. Ein- oder anderthalbprocentiges alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ und Glycidamin C_3H_7NO; mit vierprocentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$ (CLAUS).

Trichlorisopropylalkohol $C_3H_5Cl_3O = CCl_3.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer ätherischen Chloralllösung in (1 Mol.) Zinkmethyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach sechs Tagen, mit Wasser (GARZAROLLI, A. 210, 77). $CCl_3.CHO + Zn(CH_3)_2 = CCl_3.CH(CH_3).OZnCH_3$ und $CCl_3.CH(CH_3).OZnCH_3 + H_2O = CCl_3.CH(CH_3).OH + ZnO + CH_4$.

Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49,2°. Siedep.: 150—160°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zerfließt zu einem Oel, beim Zusammentreffen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht angenehm, campherartig. Löslich in koncentrirter Kalilauge; die Lösung scheidet sehr bald ein Oel aus.

α-Brompropylalkohol (Trimethylenglykolbromhydrin) $C_3H_7BrO = CH_2Br.CH_2.CH_2.OH$. *Darstellung.* Man leitet Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung in ein Gemisch von 100 Thln. Trimethylenglykol und 70 Thln. Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125—126°) und erhitzt das Gemisch, im Rohr, 4—5 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird mit Wasser verdünnt, die vom Trimethylenbromid getrennte Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung erst im Wasserbade und dann bei höherer Temperatur im Vakuum (FRÜHLING, M. 3, 697).

Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 98—112° bei 185 mm. Spec. Gew.: = 1,5374 bei 20°. Löslich in 6 Thln. kaltem Wasser.

Bromisopropylalkohol (Propylenglykolbromhydrin) $C_3H_7BrO = CH_3.CH(OH).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HBr (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 423).

Siedep.: 145—148°. In H_2O weniger löslich als das Chlorhydrin.

α-β-Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) $C_3H_6Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Brom (KEKULÉ, A. Spl. 1, 138; MARKOWNIKOW, J. 1864, 490). — *Darstellung.* Man gießt in eine umgekehrte und kalt gehaltene Glocke 180 g Allylalkohol und stellt darauf eine Schale mit 400 g Brom. Die Glocke wird zugedeckt. Das erhaltene Bromid wäscht man mit Wasser und leitet in einer Retorte auf das bis 250° erhitzte Bromid Wasserdampf (TOLLENS, MÜNDER, A. 167, 224). — Man lässt innerhalb 3—4 Stunden 60 g Brom, gelöst in 300 g CS_2, tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und der Rückstand im Vakuum destillirt (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 18).

Siedep.: 212—214° (T., M.). Siedep.: 219° (kor.); spec. Gew. = 2,1682 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_374036.t + 0,0_617744.t^2 + 0,0_878943.t^3$ (WEGER, A. 221, 84). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden α-β-Dibrompropionsäure, Oxalsäure und Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ gebildet. Mit Chlorameisenester + Natriumamalgam erhält man Kohlensäureester, CO_2 und C_3H_6 (KELLY, B. 11, 2221). $C_3H_6Br_2O + 2ClCO_2.C_2H_5 + 4Na = 2NaCl + 2NaBr + CO_3(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_3H_6$.

s-Dibromisopropylalkohol (α-Dibromhydrin) $CH_2Br.CH(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 48, 313; vgl. REBOUL, A. ch. [3] 60, 32). Aus Glycerin und Brom (BARTH, A. 124, 349). Aus Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ und Brom (ZOTTA, A. 174, 96).

Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). Beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base $C_6H_{12}BrNO_2$; wird aber das Dibromhydrin vorher in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin $C_3H_9NO_2$ (BERTHELOT).

α-Chlor-β-Brompropylalkohol $C_3H_6ClBrO = CH_2Br.CHCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylbromid und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 3, 352).

Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,7641 bei 9°. Giebt bei der Oxydation Chlorbrompropionsäure (HENRY, *B.* 7, 758).

Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjodhydrin (Allylalkohol + Chlorjod) entstehende Chlorbromhydrin (HENRY, *B.* 3, 600) muss mit β-Chlor-α-Brompropylalkohol oder α-Chlor-β-Brompropylalkohol identisch sein.

β-Chlor-α-Brompropylalkohol $CH_2Cl.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylchlorid und unterbromiger Säure (HENRY, *B.* 7, 757). — Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,759 bei 11°. Wird von Salpetersäure zu Chlorpropionsäure oxydirt.

s-Chlorbromisopropylalkohol $CH_2Br.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225).

Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,740 bei 12°. Zerfällt mit koncentrirtem Kali in HBr und Epichlorhydrin. Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, *B.* 7, 758).

Jodpropylalkohol (Propylenglykoljodhydrin) C_3H_7JO. *Bildung.* Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Flüssig. Siedep.: 105° bei 60 mm.

αβ-Dijodpropylalkohol (Allylalkoholjodid) $C_3H_6J_2O = CH_2J.CHJ.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch allmähliches Versetzen von 25 Thln. Jod mit 10 Thln. Allylalkohol (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 14, 207). — Lange, farblose Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Schmilzt bei 45° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt durch Sodalösung in HJ und Jodallylalkohol.

s-Dijodisopropylalkohol (Glycerindijodhydrin) $C_3H_6J_2O = CH_2J.CH(OH).CH_2J$. *Bildung.* s-Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbade erhitzt (CLAUS, *A.* 168, 24).

Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 2,4 bei 15°. Erstarrt bei — 16° bis — 20° krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Nicht unzersetzt flüchtig.

Chlorjodpropylalkohole (Glycerinchlorjodhydrine) C_3H_6ClJO. 1. $CH_2Cl.CH(OH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epijodhydrin und Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 225).

Siedep.: 226°. Spec. Gew. = 2,06 bei 10°. Wird von koncentrirter Kalilauge in HJ und Epichlorhydrin gespalten. Unlöslich in Wasser.

2. $C_2H_3ClJ.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Chlorjod (HENRY, *B.* 3, 351).

Bromjodpropylalkohol (Glycerinbromjodhydrin) $C_3H_6BrJO = CH_2Br.CH(OH).CH_2J$ (?). *Bildung.* Aus Epibromhydrin und HJ (REBOUL, *A. Spl.* 1, 227).

Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

Dicyanpropylalkohol (Allylalkoholcyanid) $C_5H_6N_2O = CH_2(CN).CH(CN).CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, *B.* 5, 621 und 1045).

Siedep.: 150—151°. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Cyanameisensäureallylester und daneben in Allylchlorid C_3H_5Cl und Oxamid.

Mit unterchloriger Säure verbindet sich Allylalkohol zu β-Glycerinchlorhydrin $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$ (s. Glycerin).

3. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

α-Chlorisobutylalkohol (β-Normalbutylenglykol-β-Chlorhydrin) $C_4H_9ClO = (CH_3)_2.CCl.CH_2OH$. *Bildung.* Aus Isobutylen und HClO (BUTLEROW, *A.* 144, 25).

Siedep.: 137°. In viel Wasser löslich. Wird von Natriumamalgam zu Isobutylalkohol reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, *B.* 9, 1034).

Dichlortrimethylcarbinol $C_4H_8Cl_2O = (CH_3)_2.C(OH).CHCl_2$ (?). *Bildung.* Aus Chlorisobutylen $(CH_3)_2.C:CHCl$ und unterchloriger Säure (OECONOMIDES, *J.* 1881, 388).

Flüssig. Siedet unzersetzt bei 143,5° (i. D.). Spec. Gew. = 1,0335 bei 0°.

Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O = CH_3.CCl_2.CHCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Urochloralsäure mit verdünnter HCl (MERING, *H.* 6, 493). Beim Versetzen von Butyrchloral mit Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch verdünnte HCl (GARZAROLLI, *A.* 213, 369). $C_3H_4Cl_3.COH + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_4Cl_3.CH_2.$

$OZn.C_2H_5 + C_2H_4$ und $C_3H_4Cl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + H_2O = C_3H_4Cl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$. Ebenso aus Butyrchloral und Zinkpropyl oder Zinkisobutyl (GARZAROLLI, POPPER, *A.* 223, 166). — Prismen. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 199—200° (M.). Schmelzp.: 61,5—62°; Siedep.: 120° bei 45 mm (G.). Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit koncentrirter HNO_3 Trichlorbuttersäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Wird von Zink und Salzsäure in Chlorcrotylalkohol C_4H_7ClO übergeführt. Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichlorbutylglykuronsäure über (E. KÜLZ, *Ztschr. f. Biolog.* 20, 161).

Trichlorbutylalkohol (?) s. Acetonchloroform.

Dibrombutylalkohol $C_4H_8Br_2O_2 = CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen von Crotylalkohol $CH_3.CH:CH.CH_2.OH$ mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 828).
Nicht flüchtiges Oel. Liefert beim Kochen mit Wasser Butenylglycerin $C_4H_7(OH)_3$. Zerfällt bei der Destillation (unter 50 mm Druck) in HBr und Bromcrotylalkohol C_4H_7BrO (?). Wird von Natriumamalgam in Crotylalkohol übergeführt.

Chlordibrombutylalkohol $C_4H_7ClBr_2O$ s. Chlorcrotylalkohol C_4H_7ClO.

4. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Chloramylalkohole (Amylenglykolchlorhydrine) $C_5H_{11}ClO$. 1. *Bildung.* Aus (rohem) Amylen und HClO (CARIUS, *A.* 126, 199). — *Darstellung*: ELTEKOW, *Ж.* 14, 360. — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässerigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

2. Aus Isopropyläthylen. *Bildung.* Aus Isopropyläthylen und HClO (ELTEKOW, *Ж.* 14, 364).

Methyltrichlorpropylcarbinol $C_5H_9Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Butyrchloral, gelöst in Aether, in (1 Mol.) Zinkmethyl (GARZAROLLI, *A.* 223, 149). Man lässt einige Tage stehen, giefst dann Wasser hinzu, löst das ausgeschiedene Zinkoxyd in HCl und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Aether. Die ätherische Lösung wird dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt.
Siedeglänzende Nadeln (aus Aether). Riecht campherartig. Schmelzp.: 50,5°. Siedep.: 108—109° bei 20 mm; 123—124° bei 41 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verkohlt. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichlorbuttersäure (Schmelzp.: 59,5°) oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entsteht Methyltrichlorpropylketon $CH_3.CO.C_3H_4Cl_3$. Wird von Eisen und Essigsäure zu Methylchlorallylcarbinol reducirt.

Dibromdiäthylcarbinol $C_5H_{10}Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Vinyläthylcarbinol $C_5H_{10}O$ und Brom (WAGNER, *Ж.* 16, 320).
Dicke Flüssigkeit. Entwickelt beim Stehen HBr. Nicht destillirbar.

Jodamylalkohol (Amylenglykoljodhydrin) $C_5H_{11}JO$. *Bildung.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 124). — Nicht flüchtig.
Bei der Einwirkung von Jod, HgO und absolutem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

5. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$.

Chlorhexylalkohole $C_6H_{13}ClO$. 1. Methylchlorbutylcarbinol $C_3H_7.CHCl.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus β-Hexylen und HClO (DOMAC, *M.* 2, 319).
Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Nicht destillirbar. Wird von Eisenfeile + Essigsäure zu Methylbutylcarbinol reducirt.

2. Chloräthylpropylcarbinol $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Hexylenoxyd und HCl (HENRY, *Bl.* 41, 362).
Zähes Oel. Siedep.: 170—171°. Spec. Gew. = 1,0143 bei 11°. Unlöslich in Wasser.

3. Chlorhexylalkohol (Hexylenglykolchlorhydrin) $(CH_3)_2.CCl.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Tetramethyläthylen $(CH_3)_2.C:C(CH_3)_2$ mit einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) HClO (ELTEKOW, *Ж.* 14, 390).
Lange, campherartig riechende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 55°. Liefert mit Kalilauge Pinakon und mit festem Kali Tetramethyläthylenoxyd.

Dichlorhexylalkohol $C_6H_{12}Cl_2O$. *Bildung.* Aus Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ (s. d.) und Chlor.

Bromhexylalkohol $C_6H_{13}BrO = CH_3.CHBr.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Hexylenoxyd und HBr (HENRY, *Bl.* 41, 363).
Flüssig. Siedep.: 188—189°. Spec. Gew. = 1,2959.

Dibromhexylalkohole $C_6H_{12}Br_2O$. 1. Aus Methyläthylallylalkohol. C_2H_5. $CHBr.CBr(CH_3).CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Methyläthylallylalkohol $C_6H_{12}O$ und Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 29). — Zersetzt sich selbst beim Destilliren im Vakuum. Wird durch Kochen mit Wasser in Hexenylglycerin und Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ zersetzt.

2. Aus Dimethylallylcarbinol. $(CH_3)_2.C(CH_2.CHBr.CH_2Br).OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Dimethylallylcarbinol mit (1 Mol.) Brom (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 154). — Dickes, bräunliches Oel. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

3. Aus Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ (s. d.) und Brom.

4. Aus Methylcrotylcarbinol $C_6H_{12}O$ (s. d.) und Brom.

Chlordibromhexylalkohol $C_6H_{11}ClBr_2O$ s. Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$ und den gechlorten Alkohol $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OH$ (S. 263).

6. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$.

Chlorheptylalkohol $C_7H_{15}ClO$. *Bildung.* Aus Oktylen und einer 2—3procentigen Lösung von unterchloriger Säure (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 206—208°; spec. Gew. = 1,014 bei 0°; = 1,001 bei 14°.

Tetrabromheptylalkohol (Diallylcarbinoltetrabromid) $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.CH.OH$. *Bildung.* Aus Diallylcarbinol und Brom (M. SAYTZEW, *A.* 185, 135). — Nicht flüchtiges Oel.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Essigesters $C_7H_{11}.C_2H_3O_2$ mit (4 Atomen) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung $C_7H_{11}Br_4.C_2H_3O_2$. Aus ihr kann durch Silberacetat der Ester $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhalten werden.

7. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

Chloroktylalkohol $C_8H_{17}ClO$. *Bildung.* Aus C_8H_{16} und HClO in $^3/_4$procentiger, wässeriger Lösung (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,003 bei 0°; = 0,987 bei 31°.

Tetrabromoktylalkohol $C_8H_{14}Br_4O$ s. Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O$.

8. Derivat der Dekylalkohole $C_{10}H_{22}O$.

Dibromdekylalkohol $C_{10}H_{20}Br_2O$. *Bildung.* Aus Allyldiisopropylcarbinol $C_{10}H_{20}O$ (s. d.) und Brom.

9. Derivat des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$.

Chlorcetylalkohol $C_{16}H_{33}ClO$. *Bildung.* Aus Ceten und HClO (CARIUS, *A.* 126, 201). — Unzersetzt bei 300° siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).

2. Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Die ungesättigten Alkohole $C_nH_{2n}O$ — die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} — zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre, sekundäre und tertiäre. Der primäre Allylalkohol C_3H_6O zeigt in seinem Verhalten die gröſste Aehnlichkeit mit Weingeist. Das primäre Isopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$ entsteht beim Kochen von Isobutenylchlorid $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ mit Potaschelösung.

Die sekundären Alkohole $C_nH_{2n}O$ entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ oder aus den entsprechenden Alkyljodiden $C_nH_{2n-1}J$ (Additionsprodukte der Haloïdsäuren an die Carbüre C_nH_{2n-2}).

Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den Chloriden der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyljodid $C_nH_{2n-1}J$ und Keton $C_nH_{2n}O$ mit Zink (SAYTZEW). $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn = (CH_3)_2(C_3H_5).C.OZnJ$ und $(CH_3)_2(C_3H_5)COZnJ + H_2O = (CH_3)_2(C_3H_5)C.OH + ZnO + HJ$.

Die ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloïden, Haloïdsäuren und HClO ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämmtlichen Derivaten zu.

Ungesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom hängt, z. B. Vinylalkohol $CH_2:CH.OH$ existiren nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung wahrscheinlich sofort eine Umlagerung und Bildung von (isomeren) Aldehyden ein (ELTEKOW, *Ж.* 9, 235). $CH_2:CH.OH = CH_3.CHO$. Ist hierbei das Hydroxyl an ein nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen Ketone (ERLENMEYER, *B.* 13, 309; 14, 320). $CH_2:C(OH).CH_3 = CH_3.CO.CH_3$. Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B. $CH_2:CCl(OC_2H_5)$ u. a. Uebrigens wandeln sich auch andere Alkohole $C_nH_{2n}O$ leicht in Aldehyde um. So geht z. B. Isopropenylcarbinol beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser leicht in Isobutyraldehyd über. $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH = (CH_3)_2.CH.CHO$. Diese Umwandlung erfolgt augenscheinlich in zwei Stadien: erst nimmt der Alkohol Wasser auf, und dann zersetzt sich das gebildete Glykol unter Wasserabgabe. $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.OH = (CH_3)_2.CH.CHO + H_2O$.

Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ werden von $KMnO_4$ in der Weise oxydirt, dass die doppelte Kohlenstoffbindung losgelöst wird. Ein Theil des Kohlenstoffes trennt sich ab und wird für sich oxydirt, während an den Rest zwei Atome Sauerstoff treten, und dadurch eine Säure $C_nH_{2n}O_3$ entsteht. $(CH_3)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$.

Ein Alkohol $C_2H_4O = CH_2:CH(OH)$ (Vinylalkohol) exisirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur Aether dieses Alkohols.

1. Allylalkohol $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2OH$.

BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 286; CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 285; TOLLENS, *A.* 156, 129.

Vorkommen. Im rohen Holzgeiste (ARONHEIM, *B.* 7, 1381) zu 0,1—0,2 % (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1492). — *Bildung.* Aus α-Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumamalgam (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 173) oder Kupfer und Jodkalium (SWARTS, Z. 1868, 259). Aus Akroleïn C_3H_4O mit Zink und Salzsäure (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 260). Bei der Destillation von Glycerin mit Oxal- oder Ameisensäure (TOLLENS). Es entsteht hierbei zunächst ameisensaures Glycerin (Monoformin), das bei der Destillation in CO_2, H_2O und Allylalkohol zerfällt. $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 = C_3H_5(OH) + CO_2 + H_2O$. Nach ROMBURGH (*J.* 1881, 508) entsteht der Allylalkohol durch Zerlegung von vorher gebildetem Diformin. $C_3H_5(OH)(CHO_2)_2 = CHO_2.C_3H_5 + CO_2 + H_2O$ und $C_3H_5(OH)(CHO_2)_2 + C_3H_5(OH)_3 = 2C_3H_5.OH + 2CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure (ist dieselbe, wie gewöhnlich, alkalihaltig, so wird ½—1 % Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glycerin langsam auf 220—230°, zuletzt bis auf 260°. Das bei 195—260° Uebergehende wird für sich aufgefangen, rektificirt, mit festem Kali erwärmt, destillirt und über BaO entwässert (TOLLENS).

Siedep.: 96,6° (kor.); spec. Gew. = 0,87063 bei 0°, = 0,8573 bei 15°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 210; vgl. ZANDER, *A.* 214, 140. Siedep.: 96,4—96,5° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,7809 bei 96,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Siedep.: 90 bis 93° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8853 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 662. Kritische Temperatur: 271,9° (NADESCHDIN, *Ж.* 14 [2] 538). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 5,006$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Wasserhaltiger Allylalkohol siedet bei 90—100°. Riecht stechend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akroleïn und Ameisensäure (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisen- und Oxalsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Chlorjod, Cyan; siehe Substitutionsprodukte der Propylalkohole S. 255 u. s. w. Mit unterchloriger Säure entsteht β-Glycerinchlorhydrin $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Menge Propylalkohol (LINNEMANN, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf 150° wird Propylalkohol gebildet; daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (TOLLENS, *A.* 159, 92). Beim Erhitzen mit Jod und Aluminiumschnitzel entweichen Propylen und viel Wasserstoff (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). $3C_3H_5(OH) + Al_3 + J_3 = Al(OC_3H_5)_3 + 3HJ + Al_2 = 3C_3H_6 + AlJ_3 + Al_2O_3$.

Verbindung $2C_3H_6O.BaO$. Sehr leicht löslich in Allylalkohol; diese Lösung trocknet über H_2SO_4 zu einer amorphen Masse ein, die oberhalb 100° verkohlt. In dieser Lösung ist auch Barythydrat löslich (VINCENT, DELACHANEL, *J.* 1880, 606).

Chlorallylalkohole C_3H_5ClO. 1. α-Chlorallylalkohol $CH_2:CCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ mit einer verdünnten Alkalilösung (HENRY, *Bl.* 39, 526). Beim Erhitzen von α-Chlorallyljodid $CH_2:CCl.CH_2J$ mit verdünnter Kalilauge oder mit Ag_2O (ROMBURGH, *R.* 1, 238).

Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136—140° (i. D.) (R.). Spec. Gew. = 1,164 (H.). Löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so resultirt Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH_2.OH$.

2. β-Chlorallylalkohol $CHCl:CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Epidichlorhydrin $CHCl:CH.CH_2Cl$ mit (1 Mol.) Kalilauge auf 100° (ROMBURGH, *Bl.* 36, 557). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 153° (kor.); spec. Gew. = 1,162 bei 15°. Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf. Wirkt auf der Haut stark blasenziehend.

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Bromallylalkohole C_3H_5BrO. 1. α-Bromallylalkohol $CH_2:CBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ (S. 204) mit 3 Vol. Wasser auf 130° (HENRY, *B.* 14, 464). — Flüssig. Siedep.: 152°. Liefert mit wässerigem Kali Propargylalkohol C_3H_4O.

2. β-Bromallylalkohol $CHBr:CH.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Acetat $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$ und festem Natron (HENRY, *B.* 5, 453).

Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,6 bei 15°. Giebt mit PCl_5 β-Bromallylchlorid C_3H_4BrCl (S. 205) und mit Aetzkali Propargylalkohol C_3H_4O.

Die Natur des β-Bromallylalkohols und seiner Derivate ist nicht sicher festgestellt. Vielleicht ist es α-Bromallylalkohol. HENRY benutzte zur Darstellung der hierher gehörigen Verbindung ein Dibromglycid $C_3H_4Br_2$, ohne anzugeben, ob er die α- oder β-Verbindung unter Händen hatte.

Jodallylalkohol $C_3H_5JO = CH_2:CJ.CH_2.OH$ (?). *Bildung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Allylalkoholjodid $C_3H_5(OH)J_2$ in $CHCl_3$ (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 14, 207).

Nadeln; Schmelzp.: 160°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

2. Alkohole C_4H_8O.

1. **Crotylalkohol** (Crotonylalkohol) $CH_3.CH:CH.CH_2OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Butylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd C_4H_6O oder Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$ mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825).

Siedep.: 117°. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibrombutylalkohol $C_4H_8Br_2O$. Liefert mit HJ sekundäres Butyljodid und mit Jodphosphor Crotyljodid C_4H_7J.

Chlorcrotylalkohol $C_4H_7ClO = CH_3.CH:CCl.CH_2.OH$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$ (GARZAROLLI, *A.* 213, 375). — *Darstellung.* Man übergiefst Trichlorbutylalkohol mit der 10—15 fachen Menge Wasser, giebt etwas mehr als die theoretische Menge Zinkstaub und dann 2—3 ccm Salzsäure hinzu. Sowie sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, kühlt man das Gemisch ab, giefst die Lösung ab und reinigt das abgesogene Oel durch Destillation mit Wasser. Es wird über K_2CO_3 entwässert (G.).

Flüssig. Siedep.: 158,3° (i. D.) bei 742,5 mm. Spec. Gew. = 1,1312 bei 15,8°. Erstarrt im Kältegemisch aus Eis und $CaCl_2$ krystallinisch. Ziemlich löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Riecht allylartig. Nimmt direkt Brom auf. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Bromid $C_4H_7ClO.Br_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Chlorcrotylalkohol mit Brom, beide in $CHCl_3$ gelöst (GARZAROLLI).

Wenig beständig. Wird von HNO_3 zu Chlordibrombuttersäure oxydirt, welche beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser in α-Chlorcrotonsäure übergeht.

2. **Isopropenylcarbinol** $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$. *Bildung.* Bei 20—30 stündigem Kochen von 1 Thl. Isopropenylchlorid $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ mit $1^1/_2$ Thln. K_2CO_3 und 30 Thln. Wasser (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 499). Man destillirt die erhaltene Lösung und schüttelt das Destillat mit K_2CO_3, wobei das Isopropenylcarbinol abgeschieden wird, das man über CaO entwässert.

Flüssig. Siedep.: 112—113,5°. Spec. Gew. = 0,8695 bei 0°; = 0,8574 bei 19°. Verbindet sich direkt mit Brom. Wandelt sich beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser leicht in Isobutyraldehyd um. Liefert mit HJ tertiäres Butyljodid $(CH_3)_3.CJ$.

3. Alkohole $C_5H_{10}O$.

1. **Tiglylalkohol** $CH_3.CH:C(CH_3).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tiglinaldehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123).

2. **Vinyläthylcarbinol** $CH_2:CH.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Akroleïn in Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach einiger Zeit, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 319).

Flüssig. Riecht nach Allylalkohol, aber nicht so stechend. Siedep.: 114—114,5°. Spec. Gew. = 0,856 bei 0°; = 0,840 bei 19,5°/0°. Nimmt direkt Brom auf unter Bildung eines unbeständigen Bromids $C_5H_{10}Br_2O$.

3. **Valerylenhydrat.** *Bildung.* Aus dem zugehörigen Acetat (siehe Essigsäure) und festem Kali (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 115—120°.

4. **Methylchlorallylcarbinol** $C_5H_9ClO = CH_3.CH:CCl.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(CH_3).OH$ mit Eisenpulver und Essigsäure (von 40 %) oder mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (GARZAROLLI, *A.* 223, 154).

Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159° bei 724,4 mm. Spec. Gew. = 1,08821 bei 14,1°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Nimmt Brom auf unter Bildung eines höchst unbeständigen Additionsproduktes. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung CO_2 und Essigsäure. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_5H_8Cl_2$ (S. 185).

4. Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Dimethylallylcarbinol** $CH_2:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Aceton, Allyljodid und Zink (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 151, 175). — *Darstellung.* Man giefst sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Allyljodid auf granulirtes Zink, das sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destillirt, giebt zum Destillate Potasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch $NaHSO_3$ entfernt werden.

Siedep.: 119,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°, = 0,8307 bei 18°/0°. Spec. Gew. = 0,8462 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—32° = 0,00094; Refraktionskoëfficient (für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge) n_A = 1,424 549—0,00051.T. Molekularrefraktion = 49,84 (KANONNIKOW Dissertation, Kasan [1880], 80). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 914,0 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 385). Riecht campherartig. Wird in der Kälte nicht fest. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat $C_6H_{12}O + H_2O$, das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisensäure, Aceton und β-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$. Mit überschüssiger Chromsäure entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. Chamäleonlösung liefert mehr β-Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 205). Liefert beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf 100° einen Kohlenwasserstoff C_6H_{10} und beim Erhitzen damit auf 120—150° hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ (NIKOLSKY, SAYTZEW, *Ж.* 15, 132). Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf.

2. **Dimethylisoallylcarbinol** $CH_3.CH:CH.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKY, *J.* 1872, 349). — Siedep.: 110—115°.

3. **Methylcrotylcarbinol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Aus Allylaceton $C_3H_5.CH_2.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (CROW, *A.* 201, 42).

Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2°/17,5°. Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung $C_6H_{12}Br_2O$ ist sehr unbeständig.

4. **Diallylhydrat** $(C_3H_5)_2.H_2O = CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ (?). *Bildung.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid und Ag_2O oder aus dem zugehörigen Acetat (s. Essigsäure) und Kali (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 173). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 21). Ist vielleicht identisch mit Methylcrotylcarbinol.

5. **Methyläthylallylalkohol** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CH_2.OH$. *Bildung* Entsteht, neben Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{13}(OH)$ u. a. Körpern, bei vierwöchentlichem Stehen von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 28). — *Darstellung.* Siehe Methylpropylacetaldehyd $C_6H_{12}O$. Das in $NaHSO_3$ unlösliche Oel wird mit Natronlauge gekocht und dann destillirt. Das übergegangene Oel wird fraktionnirt.

Ist bis jetzt nicht frei von Methylpropylcarbincarbinol erhalten worden. Unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es direkt Brom aufnimmt. Das gebildete Bromid $C_6H_{12}Br_2O$ zerfällt bei der Destillation mit Wasser in Hexenylglycerin $C_6H_{14}O_3$, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ und HBr.

6. **Hexenylalkohol.** *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinkalk $C_3H_6O_3.Ca$ (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 58). $3C_3H_6O_3.Ca + H_2O = C_6H_{12}O + 3CaCO_3 + H_8$. — *Darstellung.* Man leitet die Destillationsprodukte durch stark abgekühlte Vorlagen, hebt die hier gebildeten Oelschichten von der wässerigen Schicht ab, destillirt letztere

aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit K_2CO_3, wodurch ein Oel abgeschieden wird. Alle Oelschichten, sowie das Destillat werden vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Man lässt einige Stunden stehen, hebt dann die ungelöste Oelschicht ab, filtrirt die gefällten Disulfitsalze ab und neutralisirt die filtrirte Disulfitlösung mit K_2CO_3, wodurch noch etwas Oel abgeschieden wird. Das mit $NaHSO_3$ nicht verbindbare Oel wird über K_2CO_3 entwässert und dann fraktionnirt. Erst geht Holzgeist über, dann Weingeist und hierauf Hexenylalkohol.

Lebhaft und durchdringend nach Allylalkohol und Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137° bei 765 mm. Spec. Gew. = 0,891 bei 10°. Löslich in 10 Thln. Wasser bei 10°. Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Absorbirt, in der Kälte, zwei Atome Chlor oder Brom. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$.

$C_6H_{11}O.Na$. Gelbe, gelatinöse, durchscheinende Masse.

Chlorid $C_6H_{12}Cl_2O$. *Darstellung*. Durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Hexenylalkohol (Destrem). — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 205—210°. Spec. Gew. = 1,4 bei 12°. Sehr wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf 100°:

Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$, ein bei 185—187° siedendes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether mischt.

Bromid $C_6H_{12}Br_2O$. Heftig riechendes Oel. Siedep.: 252—255°. Spec. Gew. = 1,99 bei 15° (Destrem).

Hexenylchlorid $C_6H_{11}Cl$. *Darstellung*. Aus Hexenylalkohol und PCl_3 (Destrem). Flüssig. Siedep.: 70—71°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Verbindung $C_6H_{11}Cl.Br_2$. *Darstellung*. Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Hexenylchlorid in CCl_4 (D.). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. Mischbar mit Alkohol und Aether.

Hexenylbromid $C_6H_{11}Br$. *Darstellung*. Man übergiefst ein Gemenge von Hexenylalkohol und NaBr mit H_2SO_4 (verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) (Destrem). Flüssig. Siedep.: 99—100°. Spec. Gew. = 1,35 bei 12°.

Hexenyljodid $C_6H_{11}J$. *Darstellung*. Aus dem Alkohol und PJ_3 (Destrem). Flüssig. Siedep.: 130—132°. Spec. Gew. = 1,92 bei 10°.

Hexenylacetat $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$. *Darstellung*. Aus dem Jodid und Silberacetat (Destrem). — Angenehm ätherisch riechendes Oel. Siedep.: 145°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Hexenylsulfid $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$. *Darstellung*. Aus dem Jodid und K_2S (Destrem). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 168—170°. Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit kastanienbrauner Farbe in Vitriolöl.

Hexenylschwefelsäure $C_6H_{11}.HSO_4$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser (Destrem).

7. Ein **Körper** $C_6H_{12}O$ oder $(C_6H_{12}O)x$ entsteht bei der trockenen Destillation von Carnaubawachs (Kessel, *B.* 11, 2114). — Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62°; Siedep.: 345—354°. Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine krystallisirbare Säure $C_{27}H_{54}O_2$ (Schmelzp.: 62°).

Das krystallinische **Acetat** schmilzt bei 57°.

8. **Allylchlorpropylalkohol** $C_6H_{11}ClO = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.C_3H_5$ oder $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OH$. *Bildung*. Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 150 g Epichlorhydrin C_3H_5ClO und 273 g Allyljodid auf Zink bei 0° (Lopatkin, *J. pr.* [2] 30, 390). $CH_2Cl.C_2H_3O + C_3H_5J + Zn = CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5)O.ZnJ$ und $CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5).OZnJ + H_2O = CH_2Cl.C_2H_3(C_3H_5).OH + ZnO + HJ$. Man versetzt das Produkt mit Wasser und destillirt. Ein Theil des gechlorten Alkohols scheidet sich ölig aus, den Rest entzieht man dem Destillate durch Ausschütteln mit Aether. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand über AgCl.

Flüssig. Siedep.: 183—187°; spec. Gew. = 1,0321 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen $P\cdot\frac{A-1}{d} = 58,3$. Schwärzt sich am Lichte. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Chloroxyvaleriansäure $C_5H_9ClO_3$.

Bromid $C_6H_{11}ClBr_2O$. Dicke, dunkelbraune Flüssigkeit (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 393).

9. **Aethylenbutylalkohol** $CH_3.C_4H_6.CH_2.OH$.

Chloräthylenbutylalkohol $C_6H_{11}ClO = CH_3.\overset{CH_2.CH_2}{\dot{C}H\,.\,\dot{C}}Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Dichloräthylenbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ in Essigsäure (von 69%) mit Eisenfeile (NATTERER, *M.* 5. 579). Man versetzt das Produkt mit Wasser und destillirt, kocht das in den ersten Antheilen enthaltene Oel mit Barytwasser, destillirt wieder mit Wasser und sättigt die flüchtigsten Antheile mit K_2CO_3. Der abgeschiedene Alkohol wird fraktionnirt.

Flüssig. Siedep.: 165—168°. Schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser. Nimmt nicht Brom direkt auf. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert.

Dichloräthylenbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O = CH_2Cl.\overset{CH_2.CH_2}{\dot{C}H\,.\,\dot{C}}Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von (28,5 g) α-γ-Dichlorcrotonaldehyd in (25 g) Zinkäthyl, verdünnt mit dem gleichen Volumen Aether (NATTERER, *M.* 5, 570). Man versetzt das Produkt mit Wasser, säuert vorsichtig mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Alkohol wird im Vakuum fraktionnirt.

Ziemlich dickliche Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 115—119° bei 20 mm. Fast unlöslich in Wasser. Bei längerem Kochen des Acetates $C_2H_3O_2.C_6H_9Cl_2$ mit Baryt entstehen Baryumacetat, $BaCl_2$ u. a. Produkte. Beim Erhitzen dieses Acetates mit Silberacetat und Eisessig auf 110° tritt ein Atom Chlor als AgCl aus. Von Essigsäure und Eisen wird der Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ in den Alkohol $C_6H_{11}ClO$ umgewandelt. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge treten beide Chloratome aus. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Kalilauge wird Silber reducirt, unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch kalte, rauchende Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom erfolgt leicht Substitution.

5. Alkohole $C_8H_{16}O$.

1. **Diäthylallylcarbinol** $(C_2H_5)_2.C(C_3H_5).OH$. *Bildung.* Aus Diäthylketon, Allyljodid und Zink (SAYTZEW, SCHIROKOW, *A.* 196, 113).

Riecht campherartig. Siedep.: 156° bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei 0°; = 0,8711 bei 20°/0° (S., SCH.). Spec. Gew. = 0,8644 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—33° = 0,00104; Refraktionsäquivalent: $n_A = 1{,}438\,215 - 0{,}00048T$; Molekularrefraktion = 64,62 (KANNONIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 83). Absorbirt Brom. Wird von Chromsäuregemisch zu Diäthylketon, CO_2, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und β-Diäthyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$.

2. **Methylallylpropylcarbinol** $(CH_3)(C_3H_7)(C_3H_5).C.OH$. *Bildung.* Aus Methylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$, Allyljodid und Zink (ZEMLIANICIN, *J. pr.* [2] 23, 363).

Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 159—160° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei 0°; = 0,8345 bei 20°/0° (Z.). Spec. Gew. = 0,8506 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 15—27° = 0,000 930; Refraktionsäquivalent bei T° $n_A = 1{,}432\,389 - 0{,}000\,383.T$. Molekularrefraktion = 65,10 (KANONNIKOW). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu Methylpropylketon, CO_2 und β-Methylpropyläthylenmilchsäure $C_7H_{14}O_3$ oxydirt.

6. Nonenylalkohol

Nonenylalkohol (Dimethylisopropyl-Allylcarbinol) $C_9H_{18}O = C_3H_7.CH:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethylallylcarbinol $C_6H_{10}O$ und Isopropyljodid mit Zink (DIJEW, *J. pr.* [2] 27, 364). Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylallylcarbinols (aus Aceton, Allyljodid und Zink), wenn das angewandte Allyljodid Isopropyljodid enthält.

Flüssig. Siedep.: 176°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Isobuttersäure (KONONOWICZ, *J. pr.* [2] 30, 408). Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf, unter Bildung eines äufserst unbeständigen Additionsproduktes.

Chlorid $C_9H_{17}Cl$. *Darstellung.* Aus Nonenylalkohol und PCl_5 (DIJEW). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175—185°.

7. Alkohole $C_{10}H_{20}O$.

1. **Allyldipropylcarbinol** $C_3H_5.(C_3H_7)_2.C.OH$. *Bildung.* Aus Butyron $(C_3H_7)_2.CO$, Allyljodid und Zink (P. und A. SAYTZEW, *A.* 196, 109).

Flüssig; Siedep.: 192° (i. D.) bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0°, = 0,8427 bei 24°/0° (P. S., A. S.). Spec. Gew. = 0,8607 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 15—29° = 0,00101; Refraktionsäquivalent bei T°: $n_A = 1{,}438\,789 - 0{,}000\,392.T$; Molekularrefraktion

= 79,64 (KANONNIKOW). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 1544,9 Cal. (LUGININ). Mischt sich nicht mit Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Butyron, CO_2, Propionsäure und Buttersäure, während mit $KMnO_4$ Oxalsäure und β-Dipropyläthylenmilchsäure $C_9H_{18}O_3$ erhalten werden.

2. **Allyldiisopropylcarbinol** $C_3H_5(C_3H_7)_2.C.OH$. *Bildung.* Aus Isobutyron $[(CH_3)_2.CH]_2.CO$, Allyljodid und Zink (LEBEDINSKY, *Ж.* 13, 37; *J. pr.* [2] 23, 22).

Flüssig; riecht nach Terpentinöl. Siedep.: 169—171°; spec. Gew. = 0,8671 bei 0°; = 0,8477 bei 24° 0°. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt $C_{10}H_{20}Br_2O$. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isobuttersäure, Oxalsäure und β-Diisopropyläthylenmilchsäure $C_9H_{18}O_3$.

3. **Alkohol** $C_{10}H_{20}O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus 75 g Aceton, 205 g Allyljodid und 230 g Isobutyljodid auf gekörntes Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 30, 216). — Flüssig. Siedep.: 192—196°.

4. Dem S. 251 beschriebenen **Isocaprinalkohol** kommt wohl eher die Formel $C_{10}H_{20}O$ zu, da er durch Oxydation in eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$ übergeht (BORODIN, *B.* 5, 481).

5. **Menthol** siehe Campherarten $C_nH_{2n}O$.

8. Alkohol $C_{14}H_{28}O = C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2808), oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). Entsteht, neben Heptylalkohol und dem Aldehyd $C_{14}H_{26}O$, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsaure Lösung von Oenanthol (PERKIN, *Soc.* 43, 68).

Schwach riechendes Oel. Siedep.: 280—283°. Spec. Gew. = 0,8520 bei 15°; = 0,8444 bei 30°; = 0,8418 bei 35°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Fast unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam sehr langsam in den Alkohol $C_{14}H_{30}O$ übergeführt.

Acetat $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{27}$. Oel. Siedep.: 285—290°. Spec. Gew. = 0,8680 bei 15°; = 0,8597 bei 30°; = 0,8568 bei 35°. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf (PERKIN, *B.* 15, 2809).

9. Alkohol $C_{15}H_{30}O$ (?).

Vorkommen. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des **Wachses** von Ficus gummiflua entspricht der Formel $C_{15}H_{30}O$ (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Warzenförmige Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 73°.

10. Alkohol $C_{24}H_{48}O$.

Cerosin. *Vorkommen.* Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, *A.* 37, 170; DUMAS, *A.* 37, 173; LEWY, *A. ch.* [3] 13, 451). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 82°; spec. Gew. = 0,961 bei 16°. Löst sich nicht in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in kaltem. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 250° krystallinische Cerosinsäure $C_{24}H_{48}O_2$ (?), die bei 93,5° schmilzt.

3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

α- und β-Bromallylalkohol $C_3H_4Br.OH$ verlieren, beim Behandeln mit Aetzkali, HBr und gehen in Propargylalkohol C_3H_4O über. Den Bromiden $C_nH_{2n-1}Br_3$ wird durch alkoholisches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von $C_nH_{2n-2}Br_2$. Lässt man auf die Bromide $C_nH_{2n-2}Br_2$ noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder gebromte Aether $C_nH_{2n-2}Br.OC_2H_5$ oder die Aether $C_nH_{2n-3}.OC_2H_5$.

Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und ungesättigten Alkyljodiden auf Ester der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im CO.OH der Säuren durch ungesättigte Alkyle vertreten.

$$H.CO_2.C_2H_5 + 2C_3H_5J + 2Zn = CH(C_3H_5)_2.OZnJ + JZn(OC_2H_5) \text{ und}$$
$$CH(C_3H_5)_2OZnJ + H_2O = CH(C_3H_5)_2.OH + ZnO + HJ.$$

Die Alkohole $C_nH_{2n-2}O$, sowie ihre Aether, nehmen direkt vier Atome Brom auf. Diejenigen von ihnen, welche die Gruppe C:CH enthalten, erzeugen in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren C_nH_{2n-2}.

Die Oxydation der tertiären Alkohole $(C_nH_{2n-1})_2.(C_nH_{2n+1}).C.OH$ erfolgt in der Weise, dass die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden.

Es entstehen zunächst (mit $KMnO_4$) zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche bei weiterer Oxydation (mit CrO_3) Fettsäuren $(C_nH_{2n+1})CO_2H$ liefern (SOROKIN, Ж. 11, 393).

$$\begin{matrix} CH_2:CH.CH_2 \\ CH_2:CH.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ giebt } \begin{matrix} CO_2H.CH_2 \\ CO_2H.CH_2 \end{matrix}\Big\rangle C(CH_3).OH \text{ und dann } CH_3.CO_2H.$$

Mit den Alkoholen $C_nH_{2n-2}O$ isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, denen aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (Borneo-Campher) und verschiedene ätherische Oele. Diese verbinden sich nicht direkt mit Brom. Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Campherarten beschrieben.

1. Propargylalkohol $C_3H_4O = CH \vdots C.CH_2.OH$.

Bildung. β-Bromallylalkohol (S. 261) wird mit wenig überschüssiger, koncentrirter wässeriger Kalilauge gekocht. Man sättigt hierauf das Kali mit CO_2 und destillirt mit Wasser. Aus dem Destillat wird der Alkohol durch Potasche abgeschieden und über K_2CO_3 entwässert (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115°; spec. Gew. = 0,984 bei 18,8°; = 0,9628 bei 21°. In Wasser löslich. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali zerfällt der Alkohol in CO_2, H und Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom; mit HBr zu Bromallylalkohol. Liefert mit PCl_3 Propargylchlorid C_3H_3Cl und mit PBr_3: Propargylbromid C_3H_3Br und $C_3H_4Br_2$. Mit Jod und Phosphor entsteht Tetrajoddiallylphosphit $PHO_3(C_3H_3J_2)_2$. Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Oxalsäure. Erzeugt in ammoniakalischer Cu_2Cl_2-Lösung einen zeisiggelben Niederschlag $(C_3H_3O)_2Cu_2$, der beim Erhitzen explodirt und mit verdünnten Säuren Propargylalkohol regenerirt. Die Silberverbindung C_3H_3AgO ist weifs. Die Aether des Propargylalkohols gehen, mit Wasser und $HgBr_2$ in Berührung, in Aether des Acetylcarbinols $CH_3.CO.CH_2.OH$ über.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_4O$. Kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. Diallylcarbinol $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH$.

Bildung. Aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid und Zink (M. SAYTZEW, *A.* 185, 129); auch aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid, Aethyljodid und Zink (KANONNIKOW, A. SAYTZEW, *A.* 185, 148). — *Darstellung.* 1. Vol. Ameisenester und 2 Vol. Allyljodid werden allmählich auf überschüssiges Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann mit Wasser destillirt. Das ölige Destillat wird über Potasche entwässert.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (kor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0°; = 0,8644 bei 12°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8752 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient bei von 0—32° = 0,001 013; Refraktionskoëfficient bei T°; n_A = 1,445 760—0,00059.T; Molekularrefraktion = 56,6 (KANONNIKOW Dissertation, Kasan [1880], 91). — In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt. Mit $KMnO_4$ entstehen Oxalsäure und eine von Oxyglutarsäure verschiedene Säure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 207). Der Alkohol, sowie seine Aether, verbinden sich direkt mit vier Atomen Brom.

3. Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.C(CH_3).OH$.

Bildung. Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Allyljodid mit Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (SOROKIN, *A.* 185, 169).

Siedep.: 158,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0°; = 0,8523 bei 13°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8629 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—26° = 0,00110; Refraktionskoëfficient bei T°: n_A = 1,435 893—0,000 418.T; Molekularrefraktion = 63,82 (KANONNIKOW). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 1201,4 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von $KMnO_4$ zu CO_2 und β-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_5$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 27).

4. Aethyldiallylcarbinol $C_9H_{16}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.C(C_2H_5).OH$.

Bildung. Aus Propionsäureäthylester, Allyljodid und Zink (SMIRENSKY, *J. pr.* [2] 25, 59).

Flüssig. Siedep.: 175—176°. Spec. Gew. = 0,8776 bei 0°, = 0,8637 bei 17°/0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Oxalsäure.

5. Alkohole $C_{10}H_{18}O$.

1. **Divalerylenhydrat** (?). *Bildung.* Man schüttelt Valerylen C_5H_8 mit Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt Wasser hinzu und trocknet die gefällte ölige Schicht über KHO oder K_2CO_3 (REBOUL, *A.* 143, 373).

Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—177°. In Wasser unlöslich.
REBOUL hält den Körper für einen Aether $(C_5H_9)_2O$.

2. **Diallylpropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus (norm.) Buttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (P. und A. SAYTZEW, *A.* 193, 362).
Siedep.: 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20°/0° (P. S.; A. S.). Spec. Gew. = 0,8795 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient von 0—20° = 0,00082. Refraktionskoëfficient bei T°; n_A = 1,448 103—0,000 292.T; Molekularrefraktion = 78,71 (KANONNIKOW). Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. Unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung.

3. **Diallylisopropylcarbinol** $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Aus Isobuttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (RIABININ, SAYTZEW, *A.* 197, 70).
Flüssig. Siedep.: 182—185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 bei 20°/0°. Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure.

4. **Alkohol** $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Methyldiallylcarbinol aus Essigäther, Allyljodid und Zink (SCHESTAKOW, *J. pr.* [2] 30, 215).
Flüssig. Siedep.: 207—215°.

4. Alkohol $C_nH_{2n-4}O$.

Anthemol $C_{10}H_{16}O$.
Vorkommen. Der über 220° siedende Antheil des römischen Kamillenöls besteht aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEBIG, *A.* 195, 104).
Dicke, campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 213,5 bis 214,5°. Wird von Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu CO_2 und Wasser verbrannt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terepthalsäure.

B. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

1. Zweisäurige Alkohole (Glykole) $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$.

Der Austausch zweier Waserstoffatome in Kohlenwasserstoffen gegen zwei HO-Gruppen führt zu Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide $C_nH_{2n}Br_2$ mit Silberacetat oder mit Kaliumacetat und Alkohol und zerlegt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloſses Erhitzen der Bromide mit viel Wasser oder Kochen mit Potaschelösung werden Glykole gebildet. Erhitzt man das Gemenge der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$ mit Wasser (und PbO) sehr stark, so erleiden die gebildeten Glykole, infolge der hohen Temperatur, eine weitere Zersetzung und zerfallen in Wasser und Ketone oder Aldehyde. Die Alkylenoxyde $C_nH_{2n}O$ (s. d.) verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen.
In den Glykolen kommen primäre, sekundäre und tertiäre Alkoholreste vor:

$CH_2(OH).CH_2.OH$ Primärer Glykol	$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$ Primär-sekundärer Glykol
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$ Sekundärer Glykol	$(CH_3)_2.C(OH).C.(OH).(CH_3)_2$ Tertiärer Glykol.

Sekundäre Glykole entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (und auch von Natriumamalgam) auf Aldehyde $C_nH_{2n}O$, und zwar sowohl aus einfachen Aldehyden als auch aus Gemischen derselben. So erhält man aus Isobutyraldehyd Diisopropyläthylenglykol. I. $3(CH_3)_2.CH.CHO + KHO = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2.CH.CO_2K$. — II. $2(CH_3)_2.CH.CHO + H_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd geht Methylisopropyläthylenglykol hervor.

$$CH_3.CHO + (CH_3)_2.CH.CHO + H_2O = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2.$$

Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_2.C(OH)$ enthalten, werden Pinakone genannt. Sie entstehen durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n}O$ mit Natrium, in Gegenwart von Wasser. $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_{2n}H_{4n+2}O_2$. Beim Behandeln mit verdünnten

Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline $C_nH_{2n}O$, d. h. Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der einen (CH_3-) Alkylgruppe ein.

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big>C(OH).C(OH).\Big<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big>\overset{\frown O \frown}{C\text{——}C}\Big<\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\Big>C.CO.C_2H_5.$$

Die Natur der Glykole (ob dieselben primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholreste enthalten) kann durch Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwerthes ihrer Esterbildung ermittelt werden, ganz wie bei den einatomigen Alkoholen.

Die Glykole sind meist hoch siedende Flüssigkeiten, nur die Pinakone sind fest und krystallisirt. Die Glykole sind mit Alkohol mischbar und auch in Wasser leicht löslich (namentlich die niederen Glieder); in Aether sind sie unlöslich.

Durch Natrium werden aus den Glykolen ein oder zwei Wasserstoffatome ausgetrieben und Natriumverbindungen gebildet, analog den Natriumalkoholaten.

Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, $ZnCl_2$), auch schon durch starkes Erhitzen, verlieren die Glykole $1H_2O$ und gehen in Aldehyde oder Ketone über. Wahrscheinlich erfolgt diese Reaktion derart, dass zunächst eine Hydroxylgruppe mit einem, an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenem, Wasserstoffatome als Wasser austritt. Die gebildete ungesättigte Verbindung unterliegt dann einer Umwandlung (s. S. 260).

$$\begin{matrix}CH_2.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH.OH\\ \dot{C}H_2\end{matrix} = CHO.CH_3 \qquad \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_2.OH\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H\\ \dot{C}H.OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}HO\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H.OH\\ \dot{C}H_3\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H\\ \dot{C}.OH\\ \dot{C}H_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}O\\ \dot{C}H_3\end{matrix}$$

Die Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen wie $Ba(OH)_2$ u. a., sich mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann basische, neutrale und gemischte Ester der Glykole.

$$C_2H_4\Big<\begin{matrix}OC_2H_3O\\OH\end{matrix} \qquad C_2H_4\Big<\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix} \qquad C_2H_4\Big<\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_4H_7O\end{matrix}$$

basischer neutraler gemischter Ester.

Diejenigen Glykole, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, unterliegen einer normalen Oxydation, d. h. sie tauschen zwei Atome H gegen ein Atom Sauerstoff aus. $C_nH_{2n+2}O_2 + O_2 = C_nH_{2n}O_3 + H_2O$. Die gebildeten Säuren können aber sofort einer weiteren Oxydation, durch das Oxydationsmittel, unterliegen. So enstehen normal: aus Aethylenglykol: Glykolsäure und aus Propylenglykol: Milchsäure:

$$CH_2(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CO_2H + H_2O.$$
$$CH_3.CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H + H_2O.$$

Auch Isopropyläthylenglykol wird von verdünnter HNO_3 normal oxydirt:

$$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.OH + O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + H_2O.$$

Wendet man aber Chromsäuregemisch an, so resultirt Isobuttersäure, offenbar gebildet durch Oxydation der vorher entstandenen α-Oxyisovaleriansäure.

$$(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO.CO_2H + O + H_2O$$
$$= (CH_3)_2.CH.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Sekundäre und tertiäre Glykole liefern bei der Oxydation Körper (Ketone, Fettsäuren) mit niederem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Bei den sekundären Glykolen wird wahrscheinlich zunächst ein Keton gebildet, welches in bekannter Weise weiter oxydirt wird.

$$(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).OH + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CO.CH_3 + H_2O + O_4.$$
$$= (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + 2H_2O.$$
$$C_2H_5.CH(OH).CH(OH).CH_3 + O_5 = C_2H_5.CH(OH).CO.CH_3 + H_2O + O_4$$
$$= C_2H_5.CH(OH).CO_2H + CO_2 + 2H_2O.$$

Das tertiäre Pinakon $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$ liefert bei der Oxydation nur Aceton $(CH_3)_2.CO$.

Haloïdsubstitutionsprodukte der Glykole entstehen analog den substituirten Alkoholen durch Behandeln der dreiwerthigen Alkohole mit Haloïdsäuren (oder PCl_5 u. s. w.). $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + HCl = CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl + H_2O$.

Ein Methylenglykol $CH_2(OH)_2$ ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Aether $CH_2(OR)OR_1$ dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des Ameisensäurealdehyds bei diesem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser Derivate nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

1. Aethylenglykol $C_2H_6O_2 = OH.CH_2.CH_2.OH$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

Bildung. Der Diessigsäureester entsteht aus Aethylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ). Aus Aethylenchlorojodid C_2H_4ClJ und feuchtem Silberoxyd bei 160—200° (SIMPSON, *A. Spl.* 6, 253). Eine koncentrirte wässerige Lösung des Neurins zerfällt beim Kochen in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitzen von Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15—20fachen Volumen Wasser auf 140—170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140—150° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 188 g $C_2H_4.Br_2$, 138 g K_2CO_3 und 1 l H_2O [oder 32 Thle. $C_2H_4.Br_2$, 25 Thle. K_2CO_3, 350 Thle. H_2O (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 293)] 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles $C_2H_4.Br_2$ verschwunden), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr, filtrirt und wäscht das KBr mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Wasserbade und dann über freiem Feuer destillirt (ZELLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben entsteht Bromäthylen C_2H_3Br. Statt Potasche kann, aber weniger vortheilhaft, Soda angewendet werden. Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMPNEWSKY, *A.* 192, 241). ERLENMEYER (*A.* 192, 255) räth, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des gleichen Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit CO_2 zu sättigen, um das gebildete Kaliumglykolat $C_2H_5KO_2$ zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26 Thln. Wasser, in geschlossenen Gefäfsen auf 100°, erhält man über 60 % der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süfsschmeckende Flüssigkeit; Siedep.: 197—197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. Gew. = 1,125 bei 0° (WÜRTZ). Siedep.: 195° bei 751,3 mm; spec. Gew. = 1,1279 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 673. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 383. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässerige Glykollösung wird von Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol, mit festem Kali auf 250° erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch) (WÜRTZ). $C_2H_6O_2 + 2KHO = K_2C_2O_4 + 8H$. Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen chlorhaltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, bei 39° schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung $C_6H_{12}O_4$ ist ölartig und siedet bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 versetztem, Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol bei 250° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd C_4H_6O gespalten. Glykol, mit viel Wasser auf 200—210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). Beim Erhitzen mit trocknem Salmiak auf 190° entsteht Collidin $C_8H_{11}N$. PCl_5 erzeugt Aethylenchlorid. Nit Natrium entstehen die Verbindungen $C_2H_5NaO_2$ (krystallinische Masse) und $C_2H_4Na_2O_2$ zerfliefslich, löslich in absolutem Alkohol). Glykol löst $Ca(OH)_2$ und sehr leicht Aetzkali.

Polyäthylenglykole $(C_2H_4.O)x.H_2O$. Aethylenoxyd $C_2H_4.O$ verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 330). Dieselben Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylenbromid auf 115—120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die Bromwasserstoffsäureester der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Ester der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4.Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$ und $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3 + HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$. Ebenso $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4 + HBr + H_2O$ u. s. w.

1. **Diäthylenglykol** $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ oder Bromhydrin bei 115—120° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). Aus Aethylenoxyd und Wasser oder besser Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Natriumglykol bei 130—140° (MOHS, *Z.* 1866, 495). $C_2H_4(OH).(C_2H_3O_2) + C_2H_4(OH)ONa = C_4H_{10}O_3 + Na.C_2H_3O_2$.

Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit koncentrirter HJ bei 100° Aethylenjodid. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure $C_4H_6O_5$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_4H_9O_2.Cl$. *Bildung.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-Gas; aus Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 338). 1 Mol. Glykolchlorhydrin und 2 Mol. Glykol werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-Gas gesättigt und wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290).
Siedep.: 180—185° (L.); 190—200° (?) (W.). Löst sich in Wasser.

Bromhydrin $C_4H_9O_2.Br$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4.Br_2$ bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 285). — Siedep.: 205°.

2. **Triäthylenglykol** $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 279; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 333).
Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol und Wasser mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykoläthylensäure $C_6H_{10}O_6$ oxydirt.

Chlorhydrin $C_6H_{13}O_3.Cl$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 292). — Siedep.: 222—232°. Löslich in Wasser.

Bromhydrin $C_6H_{13}O_3.Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 286).

3. **Tetraäthylenglykol** $C_8H_{18}O_5$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 334).
Siedep.: 230° bei 25 mm.

Chlorhydrin $C_8H_{17}O_4.Cl$. Siedep.: 262—272. Löslich in Wasser (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293).

4. **Pentaäthylenglykol** $C_{10}H_{22}O_6$. *Bildung.* Aus Glykol und $C_2H_4Br_2$ bei 120°. (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 281° bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

5. **Hexaäthylenglykol** $C_{12}H_{26}O_7$. *Bildung.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 281). — Siedep.: 325° bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

2. Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

1. **Gewöhnlicher** $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und $Ag.C_2H_3O_2$ u. s. w. (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 438). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15—20 Vol. H_2O und PbO bei 140—150°, neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 210). Aus 125 g $C_3H_6.Br_2$, 87,7 g K_2CO_3 und 1,5 l H_2O entstehen bei dreitägigem Kochen nur 5 g Propylenglykol (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 36 Thln Wasser werden 43 % der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *A.* 196, 359). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin (Rohprodukt der Einwirkung von Acetylbromid auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und etwas Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84). Bei der Destillation von Mononatriumglycerin (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1873); (Ausbeute: 10 % vom Gewicht des Glycerins).
Siedep.: 188—189°; spec. Gew. = 1,051 bei 0°; = 1,038 bei 23° (WÜRTZ). Spec. Gew. = 1,0403 bei 19,4°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 177. Schmeckt süſslich. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12—13 Vol. Aether. Wird von Platinschwarz zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Kali auf 250° in Wasserstoff und Oxalsäure. Mit Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Koncentrirte Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropyljodid (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381). Chromsäuregemisch oxydirt ausschlieſslich zu Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1—2 Tropfen Salzsäure auf 215—220° wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° entstehen Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW). Beim Behandeln mit Chlorzink oder mit 50procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propionaldehyd (FLAWITZKY, *Ж.* 10, 348).

Chlorpropylenglykol (*α*-Monochlorhydrin) $C_3H_7ClO_2 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *A.* 88, 311). Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Wasser (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei 120° (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). — *Darstellung.* Glycerin wird mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, erhitzt. Man

destillirt das Produkt im Vakuum (bei 20 mm), aus dem Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht, und zuletzt über freiem Feuer. Man fängt das bei 130—170° Siedende gesondert auf und rektificirt es im Vakuum. Man darf nicht eher über freiem Feuer destilliren, als bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT).

Flüssig. Siedep.: 227° (BERTHELOT). Siedet nicht unzersetzt bei 213° (HANRIOT). Siedep.: 139° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,338 bei 0°. In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt (LOURENÇO, *A.* 120, 91). — Verhalten gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *Bl.* 14, 179.

Brompropylenglykol (*α*-Monobromhydrin) $C_3H_7BrO_2$ = $OH.CH_2.CH(OH).CH_2Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3, neben anderen Bromiden (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 304). — Siedet bei 180° bei 10 mm. Geht beim Erhitzen mit wässerigem Kali auf 100° in Glycerin über.

Jodpropylenglykol (Jodhydrin) $C_3H_7JO_2$ = $OH.CH_2.CH(OH).CH_2J$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und KJ (REBOUL, 1860, 459). — Spec. Gew. = 2,03 bei 13°.

2. **Normaler Propylenglykol** (Trimethylenglykol) $OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das Diacetat des normalen Propylenglykols entsteht beim Kochen von normalem Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491). Beim Erwärmen von Normalpropylenbromid mit Ag_2O und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497), oder bei mehrstündigem Sieden mit 35 Thln. Wasser (NIEDERIST, *M.* 3, 839). Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung einer wässerigen Glycerinlösung (von 23%), in Gegenwart von $CaCO_3$ (FREUND, *M.* 2, 638). — *Darstellung.* Durch Gährung von Glycerin. Die flüchtigen Gährungsprodukte werden abdestillirt, der Rückstand mit der genau erforderlichen Menge H_2SO_4 versetzt und das Filtrat vom Gypse destillirt. Was bei 115—200° übergeht wird im Wasserbade koncentrirt und dann zu dem bei 200—220° siedenden Antheile gefügt (FREUND). — Man kocht Trimethylenbromid mit verdünnter Potaschelösung (ZANDER, *A.* 214, 178).

Sehr dicke, süfs schmeckende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —30°, wohl aber in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether zu einer seideglänzenden Krystallmasse. Siedep.: 216° (kor.); spec. Gew. = 1,053 bei 19° (R.). Spec. Gew. = 1,0536 bei 18,6°/4° (F.). Siedep.: 214° (i. D.); spec. Gew. = 1,0526 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 178. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° Trimethylenchlorid.

Chlortrimethylenglykol (*β*-Monochlorhydrin) $OH.CH_2.CHCl.CH_2.OH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben *α*-Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf 100° und wird von der *α*-Modifikation durch Fraktionniren im Vakuum getrennt (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 73). Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vgl. HENRY, *B.* 5, 449).

Flüssig. Siedep.: 146° bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,328 bei 0°.

3. Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

1. Aus **normalem Butylenbromid.** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 179, 332). — Siedep.: 191—192° bei 747,1 mm. Spec. Gew. = 1,0189 bei 0°, = 1,0059 bei 17,5°/0°. Leicht löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

2. *β*-**Butylenglykol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässerigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 310). $2C_2H_4O + H_2 = C_4H_{10}O_2$. Aus *β*-Oxybuttersäurealdehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1873, 474; *Bl.* 41, 362).

Siedep.: 203,5—204° (K.); spec. Gew. = 1,0259 (W.). In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

3. **Isobutylenglykol** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Isobutylenbromid wird mit K_2CO_3 und H_2O gekocht (NEVOLE, *Bl.* 27, 63).

Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 1,0129 bei 0°; = 1,003 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200° wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, *B.* 9, 448).

4. s-**Dimethyläthylenglykol** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Bei 6—7stündigem Erhitzen von 1 Vol. s-Dimethyläthylenoxyd C_4H_8O mit 3 Vol. Wasser auf 100° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 372). — Flüssig. Siedep.: 183—184°.

5. Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ (*A. ch.* [3] 55, 452) einen **Butylenglykol** dar, der bei 183—184° siedete. Spec. Gew.

= 1,048 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine Oxybuttersäure $C_4H_8O_3$ (?).

Dichlorbutylenglykol (Erythritdichlorhydrin) $C_4H_8Cl_2O_2$ = $CH_2Cl.CH(OH).CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Bei 100stündigem Erhitzen von Erythrit mit 12—15 Thln. koncentrirter Salzsäure auf 100° (LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 385). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird bei 40° bis zur Krystallisation verdampft. Die Mutterlauge liefert, bei 3—4tägigem Erhitzen mit Salzsäure (von 43%) auf 100°, neue Mengen des Dichlorhydrins (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092).

Kleine Krystalle (aus Aether). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 125 bis 125,5° (P.). Liefert mit festem Kali das Anhydrid $C_4H_6O_2$.

Dibrombutylenglykol (Erythritdibromhydrin) $C_4H_8Br_2O_2$ = $CH_2Br.CH(OH).CH(OH).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Erythrit und koncentrirter HBr bei 100° (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 130°.

4. Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

1. **s-Methyläthyläthylenglykol** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Das Diacetat dieses Glykols wird aus s-Methyläthyläthylenbromid $C_5H_{10}Br_2$ und Silberacetat bereitet (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 308).

Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19°/0°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu *α*-Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure.

Derselbe (?) Glykol wurde aus dem Bromid des käuflichen Amylens, neben dem Trimethyläthylenglykol, erhalten (FLAWITZKY, *B.* 9, 1600).

Siedep.: 185—190°. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, *B.* 11, 679).

2. **Isopropyläthylenglykol** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Isopropyläthylenbromid und Silberacetat (FLAWITZKY, *A.* 179, 351).

Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (*B.* 10, 230). P_2O_5 oder $ZnCl_2$ erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

3. **Trimethyläthylenglykol** $(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).OH$. *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Trimethyläthylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 458).

Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,987 bei 0°. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen auf 220° in H_2O und Methylisopropylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 217). P_2O_5 erzeugt Methylisopropylketon. Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240). Amylenglykol wird von konc. HCl bei 100° völlig zersetzt (BAUER, *A.* 115, 90). Erhitzt man Amylenglykol mit verdünnter Salzsäure auf 90—100° und behandelt das Produkt mit Kali, so entsteht Methylisopropylketon.

Diamylenglykol $(C_5H_{10})_2O.(HO)_2$. *Bildung.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol bei 100—150°, neben Triamylenglykol $C_{15}H_{32}O_4$ (?) (BAUER, *J.* 1861, 661).

Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über 200°.

Bromamylenglykol $C_5H_9Br(OH)_2$. Gebromtes Amylenbromid $C_5H_9Br.Br_2$ giebt mit Silberacetat: $C_5H_9Br(C_2H_3O_2)_2$ und dieses mit festem Kali: gebromtem Amylenglykol (BAUER, *J.* 1861, 664).

4. **Valerylendihydrat.** *Bildung.* Valerylendihydrobromid $C_5H_8.2HBr$ (S. 160) giebt mit Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_4O_2)_2$. Letzteres siedet bei 205° und wird von Kali verseift (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

5. Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

1. Aus **Normalhexylenbromid.** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$ (?) (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180). *Darstellung.* Man kocht am Rückflufskühler ein Gemenge von 20 Thln. $C_6H_{12}.Br_2$ (aus Mannit), 11,5 Thln. K_2CO_3 und 140 Thln. H_2O, unter Zusatz einiger Kubikcentimeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit CO_2, fügt genügend K_2CO_3 hinzu und schüttelt mit Aether aus (HECHT, MUNIER, *B.* 11, 1154).

Siedep.: 207°; spec. Gew. = 0,9669 bei 0°. Mit Wasser mischbar. Giebt mit HJ sekundäres Hexyljodid. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, CO_2 und Buttersäure oxydirt (HECHT, MUNIER).

Diacetat $C_{10}H_{18}O_4$ = $C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).

2. **Diallyldihydrat** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$ (S. 214) reagirt auf Silberacetat unter Bildung von freiem Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird mit der theoretischen Menge festen Kalis verseift (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162).

Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 0,9638 bei 0° (W.). SOROKIN beobachtete (*Ж.* 10, 399) den Siedepunkt 219—220° (i. D.) bei 745,2 mm; spec. Gew. = 0,9759 bei 0°; = 0,9605 bei 24° 0°. Löslich in Wasser. Verbindet sich mit konc. HCl oder HJ zu $(C_3H_5)_2.(HCl)_2$ oder $(C_3H_5)_2.(HJ)_2$. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten CO_2 und Essigsäure auf (SOROKIN).

3. **Methylpropyläthylenglykol** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(CH_3).OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Methylpropyläthylenoxyd $C_6H_{12}O$ mit Wasser auf 100—110° (ELTEKOW, *Ж.* 14, 377). — Flüssig. Siedep.: 206—207°.

4. **Methylisopropyläthylenglykol** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges aus Acetaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam (FOSSEK, *M.* 5, 119). — Siedep.: 204—208°.

5. **Pinakon** $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton (FITTIG, *A.* 110, 25; 114, 54; STÄDELER, *A.* 111, 277) oder von Natriumamalgam auf wässeriges Aceton (FRIEDEL, *A.* 124, 329). Aus Tetramethyläthylenbromid und Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakondiacetates mit Baryt (PAWLOW, *A.* 196, 126). — *Darstellung.* Eine wässerige Lösung von K_2CO_3 von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit (600—700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200—250 Thle.) in erbsengrofsen Stücken eingetragen. Man fraktionnirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60—75 Thle.) Pinakon (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—38°; Siedep.: 171—172° bei 739 mm. Verbrennungswärme für 1 Mol. (im festen Zustande) = 897,697 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 25, 143). Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem CS_2 (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; beim Erkalten scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Pinakolin $C_6H_{12}O$ und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt. Jodwasserstoffgas, über Pinakon geleitet, erzeugt Isopropyljodid und wenig Hexan C_6H_{14} (LINNEMANN, *J.* 1871, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodid $C_6H_{11}J$. Steigert man die Temperatur auf 270°, so wird Hexan gebildet (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). $POCl_3$ liefert das krystallisirte Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$ (Schmelzp.: 160°), während PCl_5 die Chloride $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erzeugt (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). Pinakon durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylalkohol (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 645). $C_6H_{14}O_2 = C_3H_6O + C_3H_8O$. Es gelingt nicht, zusammengesetzte Aether des Pinakons darzustellen. Acetylchlorid erzeugt einen chlorhaltigen Körper. Mit Essigsäureanhydrid scheinen bei 200° Kohlenwasserstoffe zu entstehen (TH., Z.).

Pinakonhydrat $C_6H_{14}O_2.6H_2O$ (FITTIG). Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 46,5° (LINNEMANN). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Pinakon. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

6. **Dichlorhexylenglykol** $C_6H_{12}Cl_2O_2 = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2.Cl \\ CH_2.CH(OH).CH_2.Cl \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Diallyl $(C_3H_5)_2$ und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 7, 415).

Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,4 bei 7°. Nicht destillirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

6. Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

1. **Diisopropylglykol** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* 4, 664). — *Darstellung.* Man trägt 200 g reinen (acetonfreien) Isobutyraldehyd in 400 g alkoholischer Kalilösung (mit 13,5 % KOH) ein, destillirt nach zwölf Stunden den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand durch Erhitzen im Vakuum auf 100° entwässert und dann im Vakuum destillirt (F.). — Grofse, monokline Tafeln (bei sehr langsamem Krystallisiren). Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 222—223°; 150—151° bei 25 mm. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich mit $CaCl_2$, aber nicht mit Wasser. Liefert bei der Oxydation mit konc. HNO_3 Oxalsäure

und Isobuttersäure. Mit $KMnO_4$ entstehen CO_2 und Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 werden zwei Ketone $C_8H_{16}O$ gebildet. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht bei 140° ein öliges, nicht destillirbares Jodid, aus welchem alkoholisches Kali Oktylen C_8H_{16} abspaltet.

2. Aus **Oktylenbromid** (mit Oktylen aus Fuselöl) (WÜRTZ, *A.* 128, 231).

3. Aus **Oktylenbromid** (mit Oktylen aus Methylhexylcarbinol?) (CLERMONT, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,932 bei 0°; = 0,920 bei 29°.

4. **Methyläthylpinakon** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 124).
Krystallinische Masse. Schmelzp.: gegen 28°; Siedep.: 200—205°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (SCHRAMM, *B.* 16, 1582). Zerfällt beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure in H_2O und das Pinakolin $C_8H_{16}O$.

7. Glykol $C_9H_{20}O_2$.

Isopropylisobutyläthylenglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus Isobutyraldehyd und Isovaleraldehyd mit Natriumamalgam oder mit alkoholischem Kali (FOSSEK, *M.* 5, 120).
Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 80—81°.

8. Glykole $C_{10}H_{22}O_2$.

1. **Diamylenglykol.** *Bildung.* Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und Silberacetat. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ gebildet (BAUER, *J.* 1862, 450).

2. **Methylpropylpinakon** $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methylnormalpropylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, *J.* 1869, 513). — Siedep.: 220 bis 225°.

3. **Propiopinakon** $(C_2H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium, in Gegenwart von Wasser, auf Diäthylketon (SCHRAMM, *B.* 16, 1584).
Krystalle. Schmelzp.: 27—28°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

9. Glykole $C_{12}H_{26}O_2$.

1. **Aethylpropylpinakon** $\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\!\begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylnormalpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER, *Bl.* 25, 10). — Flüssig. Siedep.: 254—255°.

2. **Pinakon des Pinakolinalkohols** $\begin{matrix}(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3\\(CH_3)_3.C.\dot{C}(OH).CH_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Pinakolin, Na und H_2O (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystalle. Schmelzp.: 69°.

3. **Methyl-β-Butylpinakon** $(CH_3).CH(C_2H_5).C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH(C_2H_5)(CH_3)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Methyl-β-Butylketon $CH_3.CO.CH(C_2H_5)(CH_3)$ mit Natriumamalgam (WISLICENUS, *A.* 219, 310). — *Darstellung.* Siehe Methyl-β-Butylcarbinol $C_6H_{14}O$.
Höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare Masse. Siedep.: 248—250°. Liefert beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 das Pinakolin $C_{12}H_{24}O$.

10. Glykole $C_{14}H_{30}O_2$.

1. **Butyronpinakon** $(C_3H_7)_2.C(OH).C(OH).(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus Butyron, Na und H_2O (KURTZ, *A.* 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 260°. In Wasser sehr wenig löslich.

2. **Diisobutylpinakon** $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3\\(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.\dot{C}(OH).CH_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, *A.* 190, 311; PURDIE, *Soc.* 39, 468).
Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 268° (P.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser.

11. Glykol $C_{16}H_{34}O_2$.

Cetenglykol. Aus Cetenbromid und $AgC_2H_3O_2$ entstehts das nichtflüchtige Diacetat $C_{16}H_{32}(C_2H_3O_2)_2$ (CHYDENIUS, *A.* 143, 270).

12. Glykol $C_{25}H_{52}O_2$.
Vorkommen. An Säuren gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, A. 223, 299; vgl. MASKELYNE, J. 1869, 784). — Krystallpulver. Schmelzp.: 103,5—103,8°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Ligroïn, leichter in Benzol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk die Säure $C_{25}H_{48}O_4$.

2. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Die Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten nur eine HO-Gruppe; das andere Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden.

1. Alkohole $C_3H_6O_2$.
1. **Acetylcarbinol** (Brenztraubenalkohol, Acetol) $CH_3.CO.CH_2.OH$. *Bildung.* α-Chlorallylalkohol $CH_2:CCl.CH_2.OH$ löst sich in Vitriolöl unter Entwickelung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so entsteht Acetylcarbinol (HENRY, *Bl.* 39, 526). Man erhält den Essigester durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat, in alkoholischer Lösung (HENRY, *B.* 5, 966). $CH_3.CO.CH_2Cl + KC_2H_3O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_5O + KCl$. Es ist noch nicht gelungen, daraus den freien Alkohol zu erhalten. Die Aether des Propargylalkohols, z. B. $C_3H_3.OC_2H_5$, $C_3H_3.OC_2H_3O$, gehen durch Behandeln mit Wasser und $HgBr_2$, in Aether des Acetylcarbinols über (HENRY, *J.* 1881, 506). Beim Eintragen von Aetzkali in geschmolzenen Traubenzucker oder Rohrzucker (EMMERLING, LOGES, *B.* 16, 837). Durch Behandeln von Bromaceton $CH_2Br.CO.CH_3$ mit K_2CO_3 erhielten EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 40) einen mit Wasserdämpfen flüchtigen, in Wasser sehr löslichen, süfs schmeckenden Körper, den sie für Acetylcarbinol halten. Derselbe reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte, wird durch Alkalien (auch K_2CO_3) leicht in Säuren umgewandelt und giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.
2. Das **Allylenoxyd** C_3H_4O (s. d.) kann als der Aether eines **Glykols** $C_3H_4(OH)_2$ betrachtet werden.
3. **Glycid** $O\langle^{CH_2}_{CH.CH_2.OH}$ siehe Aether des Glycerins.

2. Butinglykol $C_4H_8O_2 = CH_2:CH.CH(OH).CH_2.OH$ (?).
Bildung. Bei der Destillation von Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ mit 5 Thln. koncentrirter Ameisensäure entweicht Butin C_4H_6, und es geht das Formiat des Butinglykols über (HENNINGER, *B.* 5, 1059; 6, 70). $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2(OH) + CH_2O_2 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OCHO + H_2O = CH_2(OH).CH(OH).CH:CH_2 + CO_2 + 2H_2O$. — Butinglykol siedet bei 199—200°. Löst sich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Brom.

3. Alkohole $C_6H_{12}O_2$.
1. **Diacetonalkohol** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diacetonamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 178, 342). Beim Behandeln von rohem Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30) und Destilliren des ungelösten Acetons (HEINTZ, *A.* 169, 114). — *Darstellung.* Saures oxalsaures Diacetonamin wird in 3 Thln. heifsem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und, unter beständiger Kühlung, allmählich 1½—2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage in Eiswasser stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebildete Mesityloxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteninhalt wird filtrirt und dann (eventuell nach dem Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Potasche) mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Mesityloxyd getrennte wässerige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt; alle ätherischen Auszüge entwässert man mit $CaCl_2$ und destillirt sie dann.
Siedep.: 163,5—164,5°; spec. Gew. = 0,9306 bei 25°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch KHO oder Natron abgeschieden. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Zerfällt beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure in Wasser und Mesityloxyd.

2. **Hexinglykol** $\begin{matrix} CH_2 & . & CH_2 \\ CH.OH & & CH.OH \\ CH_2 & . & CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Natrium, in ätherischer Lösung, und Behandeln des Produktes mit Wasser (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186). $2C_3H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$ und $C_6H_{10}O_2Na_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$.

Siedep.: 218—225°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.
Ist $C_6H_{10}O_2$ (?) (CLAUS, *B.* 10, 556).

3. **Sekundär-sekundärer Dimethylnormalbutylenglykol** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Der Essigester dieses Glykols entsteht bei der Einwirkung von Silberacetat auf Diallyldihydrojodid $(C_3H_5)_2.2HJ$, in Gegenwart von Aether (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 18).

Der freie Glykol, aus dem Acetat durch Baryt abgeschieden, siedet bei 219—220° (i. D.) bei 745,2 mm. Spec. Gew. = 0,9759 bei 0°; 0,9605 bei 24°/0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2 und Essigsäure.

4. Heptinglykol (Methylpropylallylenglykol) $C_7H_{14}O_2 + H_2O = C_3H_7.CH:C(OH).CH(OH).CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht bei längerem Stehen der bei 94—150° (besonders der bei 100—105°) siedenden Antheile der Harzessenz mit Wasser in lose verstöpselten Gefäſsen (MORRIS, *Soc.* 41, 169). Nach mehrwöchentlichem Stehen, unter häufigem Schütteln, wird die wässerige Schicht abgehoben und im Wasserbade koncentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt.

Groſse, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Beginnt bei 100° zu sublimiren. Schmilzt unter Abgabe von Wasser bei 106°. Verliert bei wiederholtem Sublimiren alles Krystallwasser. Die entwässerte Substanz schmilzt bei 89,5° und siedet unzersetzt bei 195,6° (kor.). Reagirt neutral. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch basisches Bleiacetat oder ammoniakalische Silberlösung. Beim Behandeln des Hydrates mit Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, Weinsäure), in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit, nacheinander, gelb, roth, grün und dunkelblau; fügt man jetzt Alkohol hinzu, so wird die Lösung grün (dieselben Färbungen zeigt das in der Harzessenz befindliche Heptin). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entstehen CO_2, Essigsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure. Brom, in eine wässerige Lösung des Hydrates eingetragen, scheidet ein schweres Oel $C_7H_{12}Br_4$ (?) ab.

5. Alkohole $C_8H_{16}O_2$.

Conylenglykol $C_8H_{14}(OH)_2$. *Bildung.* Man erhält das Diacetat $C_8H_{14}(C_2H_3O_2)_2$ aus Conylenbromid und Silberacetat (WERTHEIM, *A.* 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225°; spec. Gew. = 0,98866 bei 18,2°. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dünnflüssiges Oel über, Diconylenalkohol $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$ (?), und dann dickflüssiger Conylenglykol.

2. **Oxoktenol** $(CH_3)_3.C.\overset{\frown O\frown}{C(OH).C}(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethylessigsäure und Oxyoktylsäure, bei der Oxydation von Isodibutylen $(CH_3)_3.C.CH:C(CH_3)_2$ durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, *Ж.* 14, 203). — *Darstellung.* Man lässt 5 Thle. Isodibutylen mit einer Lösung von 9 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser einige Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird filtrirt und das Filtrat so lange (mit Wasser) destillirt, als das Destillat noch brennend schmeckt. Das Destillat wird hierauf mit K_2CO_3 versetzt und destillirt und das übergegangene Oxoktenol rektificirt.

Lange, dünne Prismen. Riecht campherig. Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 178—178,5° (kor.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Eisessig. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Hydroxylamin nicht angegriffen (V. MEYER, NÄGELI, *B.* 16, 1623). Wird von Brom, selbst beim Erwärmen, kaum angegriffen. Aus der Langsamkeit, mit welcher sich das Acetat bildet (durch direktes Erhitzen mit Essigsäure) folgt, daſs Oxoktenol ein tertiärer Alkohol ist.

6. Alkohol $C_{10}H_{20}O$.

Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ siehe Terpentinöl.

3. Alkohol $C_nH_{2n-2}O_2$.

Akropinakon $C_6H_{10}O_2 = \begin{matrix} CH_2:CH.CH.OH \\ CH_2:CH.CH.OH. \end{matrix}$

Bildung. Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Akroleïn (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 268). — Bleibt im Aether gelöst. Siedep.: 160 bis 180°; spec. Gew. = 0,99 bei 17°. Riecht campherig. Färbt sich an der Luft allmählich braun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

Trichloralkohol $C_6H_7Cl_3O_2$ s. Quercit $C_6H_{12}O_5$ (S. 285).

4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Furfuralkohol $C_5H_6O_2$ = $\overset{-O-}{CH.C.CH_2.OH}$.
$\dot{C}H:\dot{C}H$

Bildung. Bei der Reduktion von Furfurol $C_5H_4O_2$ mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269) oder mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 275), in, durch Essigsäure, schwach sauer erhaltener Lösung (BAEYER, *B.* 10, 357). Der gebildete Alkohol wird mit Aether ausgezogen.

Syrup; trocknet im Exsiccator zum Firniss ein. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Salzsäure grün. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Bernsteinsäure, neben CO_2, Ameisensäure und Essigsäure.

2. Isobenzoglykol $C_6H_8O_2 = C_6H_6(OH)_2$.

Bildung. Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus 20 ccm Benzol, 65 ccm Alkohol und 15 ccm eines Gemenges aus gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (RENARD, *J.* 1880, 440). Das Gemisch wird mit Wasser gefällt und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt.

Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Sublimirt, unter Zersetzung, gegen 200°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Bleizucker und Bleiessig, wohl aber nach Zusatz von NH_3. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure.

3. Aethylfurfurcarbinol $C_7H_{10}O_2 = C_4H_3O.CH(C_2H_5).OH$.

Bildung. Beim Zusammenbringen von Furfurol mit Zinkäthyl und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes, nach drei Tagen, mit Wasser (PAWLINOW, WAGNER, *B.* 17, 1968). $C_5H_4O_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3O.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5$ und $C_4H_3O.CH(C_2H_5).OZnC_2H_5 + H_2O = C_7H_{10}O_2 + Zn(OH)_2 + C_2H_6$.

Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 180° bei 749 mm. Spec. Gew. = 1,066 bei 0°; = 1,053 bei 15,5°/0°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Essigester, sondern Kohlenwasserstoffe.

C. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

1. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Da ein Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden vermag, so beginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem Gliede $C_3H_8O_3$. Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige Derivate bekannt.

1. Glycerin $C_3H_8O_3 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$.

Vorkommen. An Säuren der Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Oelen. Wurde 1779 von SCHEELE (*Crell's chem. Journ.* 4, 190) bei der Bereitung von Bleipflaster aus Olivenöl entdeckt und später (*Crell's chem. Ann.* [1784] 1,99) aus Mandelöl, Schweinefett, Butter u. s. w. isolirt. CHEVREUL (*Recherches sur les corps gras*, 209 u. 338) und besonders PELOUZE (*A.* 19, 210; 20, 46) erforschten die Eigenschaften des Glycerins genauer. — *Bildung.* Bei der Alkoholgährung des Zuckers (PASTEUR, *A.* 106, 338). Wein enthält 0,978—1,667 % Glycerin (REICHARD, *Fr.* 17, 109). Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ setzt sich mit Silberacetat um in Bromsilber und Triacetin $C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. Letzteres wird von Baryt in Baryumacetat und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Das benutzte Tribromhydrin war aus Allyljodid und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer totalen Synthese des Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (*Bl.* 20, 98), als sie aus Propylenchlorid $C_3H_6.Cl_2$ Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ bereiteten und dieses durch Erhitzen mit Wasser in Glycerin überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, resp. Aceton, bereitet worden. — *Darstellung.* Man verseift (9 Thle.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte und wenig Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entbleit und dann im Wasserbade verdunstet. — Im Grofsen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig (4 %) Kalk (MILLY, *J.* 1855, 531) im Papin'schen Topf. Die wässerige Schicht wird abgelassen und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. — Die Verseifung durch PbO ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) eine unvollständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung bewirkt (BECKE, *Fr.* 19, 291).

Dicker, stark süfs schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte und bildet sehr zerfliefsliche, rhombische Krystalle (LANG, *J.* 1874, 338). Schmelzp.: 17° (HENNINGER, *B.* 8, 643), 20° (NITSCHE, *J.* 1873, 323). Siedep.: 290° (kor.) (MENDELEJEW, *A.* 114, 167); Siedep.: 179,5° bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm (BOLAS, *Z.* 1871, 218). Transpiration (Durchgang unter Druck durch capillare Röhren) des Glycerins: GRAHAM, *A.* 123, 107. Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Auf 150° erhitztes Glycerin brennt mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme (GODEFFROY, *B.* 7, 1566); „Glycerinlampe" (SCHERING, *J.* 1875, 1152). — Destillirt in reinem Zustande unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akroleïn C_3H_4O und Wasser (Darstellung von Akroleïn aus Glycerin und $KHSO_4$). Die natürlichen Fette geben bei der Destillation ebenfalls Akroleïn (Unterschied der fetten Oele von den Mineralölen). Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorcalcium entstehen Akroleïn, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther $(C_3H_5)_2O_3$ (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87). — Bei Gegenwart freien Alkalis wird Glycerin durch Ozon zu CO_2, Ameisensäure und Propionsäure oxydirt (GORUP, *A.* 125, 211). Durch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$ (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). BARTOLI und PAPASOGLI (*G.* 13, 287) erhielten bei der Elektrolyse des angesäuerten Glycerins: Akroleïn, Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen. Von Braunstein + Schwefelsäure wird das Glycerin zu CO_2 und Ameisensäure oxydirt (PELOUZE). Mit Salpetersäure (und wahrscheinlich auch mit Platinmohr) entstehen Oxalsäure und Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ und daneben Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, *A.* 152, 325), Blausäure, (PRZIBYTEK, *Ж.* 12, 214), Zuckersäure (?) und Mesoweinsäure (PRZIBYTEK, *Ж.* 13, 330). Mit alkalischer Chamäleonlösung werden CO_2, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und etwas Tartronsäure gebildet (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* 12, 1). Mit Silberoxyd und Kalk entstehen Ameisensäure und Glykolsäure (KILIANI, *B.* 16, 2415). Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich erst Akrylsäure [REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, *A.* 35, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). Verhalten des Glycerins gegen Natron s. Natriumglycerat (S. 281). Verhalten des Glycerins gegen Kalk und Baryt s. die Salze $Ca.C_3H_6O_3$ und $Ba.C_3H_6O_3$ (S. 281). Bei der Destillation von Glycerin mit Salmiak entstehen Glykolin $C_6H_{10}N_2$ u. a. Körper.

Chlor, in wässeriges Glycerin geleitet, bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 131). Erhitzt man Glycerin mit (vier Atomen) Brom und (20 Vol.) Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure, neben CO_2 und Bromoform. Bleibt das Wasser weg, so entstehen Dibromhydrin $C_3H_6Br_2O$, Bromessigsäure und daneben HBr und Akroleïn (BARTH, *A.* 124, 341). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ (CARIUS, *A.* 124, 222).

Mit Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff werden Allyljodid, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet (ERLENMEYER, *A.* 139, 211). Jodphosphor (oder Jodaluminium (W. R. H. *Bl.* 30, 126) und Glycerin liefern Allyljodid und Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350). Da bei dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich erst Dijodhydrin $OH.C_3H_5.J_2$, das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol bildet dann mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird diese in CO_2 und Ameisensäure zerlegt (BERTHELOT, *A.* 98, 139). Wird das Gemenge aber auf 195° (und schliefslich auf 250—260°) erhitzt, so spaltet sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO_2 und Wasser (TOLLENS, *A.* 156, 130). Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefelnatrium entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet. Spec. Gew. = 0,825 bei 15°. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzenden Nadeln krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323). Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° entstehen Farbstoffe (Glycereïne).

In viel Wasser gelöstes Glycerin geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über (REDTENBACHER, *A.* 57, 174). Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht (ROOS, *B.* 9, 509). Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 346). Bei der Gährung von wässerigem Glycerin mit Kreide (von SENS) und Fleisch erhielt BECHAMP (*Z.* 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe desselben, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure, CO_2, H, N (vgl. HOPPE, *H.* 3, 353). Bei der Gährung (in höchstens 32 procentiger) wässeriger Lösung, mit kohlensaurem Kalk, durch einen Schizomyceten beobachtete FITZ (*B.* 9, 1348; 10, 276; 11, 42) die Bildung von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1311), Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure,

CO_2 und H. Daneben entsteht viel Trimethylenglykol $C_3H_6(OH)_2$ (FREUND, *M.* 2, 638). In Gegenwart anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben etwas Essigsäure und wenig oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (*B.* 11, 1892). Bei der Gährung durch Spaltpilze wird auch Isophoron $C_9H_{14}O$ gebildet. Dieser Körper entsteht auch, neben Aceton u. a. Produkten, beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub und Kalk (SCHULZE, *B.* 15, 64). Bei der durch den Bacillus butylicus hervorgerufenen Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle Glycerin 3,4 Thle. Trimethylenglykol, 1,7 Thl. Milchsäure, 17,4 Thle. Buttersäure und 8,1 Thl. Butylalkohol (FITZ, *B.* 15, 876).

Löslichkeit des Glycerins. Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze (und Medikamente) in Glycerin: KLEVER, *Bl.* 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps in Glycerin: ASSELIN, *J.* 1873, 1063.

Spec. Gew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wässerigen Glycerins (LENZ, *Fr.* 19, 302).

Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.	Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew.	Brechungsindex.
100	1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	1,3719
95	1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	1,0635	1,3652
90	1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	1,0498	1,3595
85	1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	1,0374	1,3520
80	1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	1,0245	1,3454
75	1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	1,0123	1,3392
70	1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342

STROHMER (*M.* 5, 61) giebt folgende Werthe:

Wasserfreies Glycerin %	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsindex n_D bei 17,5°
100	1,262	1,4727
90	1,236	1,4579
80	1,210	1,4432
70	1,182	1,4274
60	1,151	1,4099
50	1,128	1,3979

Oder allgemein: $n_D = 0{,}75875 + \frac{0{,}56569\,(100 + k)\,.\,1{,}262}{1{,}262\,(100 - c) + c}$, wo c = den Procentgehalt des wässerigen Glycerins bedeutet und k = die Kontraction, welche bei 90 % = 0,507; bei 80 % = 0,904; bei 70 % = 1,018; bei 60 % = 0,763 und bei 50 % = 1,091 beträgt.

Gewichtstheile Glycerin in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm	Gewichtstheile Glycerin in 100 Thle. Lösung	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm
100	1,2653	290°	64	55	1,1430	107,5	593
95	1,2526	164°	162	50	1,1290	106°	618
90	1,2400	138°	247	45	1,1155	105°	639
85	1,2265	127,5°	326	40	1,1020	104°	657
80	1,2130	121°	396	35	1,0885	103,4°	675
75	1,1990	116,7°	450	30	1,0750	102,8°	690
70	1,1850	113,6°	496	25	1,0620	102,3°	704
65	1,1710	111,3°	553	20	1,0490	101,8°	717
60	1,1570	109°	565	10	1,0245	100,9°	740

(GERLACH, *Fr.* 24, 110).

Ausdehnung des Glycerins. Ist das Vol. des Glycerins bei 0° = 10000, so beträgt dasselbe bei:

10°	10045	100°	10530	200°	11245
30°	10140	120°	10655	220°	11415
50°	10240	140°	10790	240°	11585
70°	10350	160°	10930	260°	11755
90°	10470	180°	11080	280°	11925

(GERLACH, *Fr.* 24, 111).

Ausdehnung des wässerigen Glycerins (GERLACH, *Fr.* 24, 112) (Volumen bei 0° = 10000).

Temp.	10% Wasser	20% Wasser	30% Wasser	50% Wasser	70% Wasser	90% Wasser
10°	10010	10020	10025	10034	10042	10045
20°	10030	10045	10058	10076	10091	10095
40°	10095	10117	10143	10175	10195	10202
60°	10188	10214	10247	10285	10304	10311
80°	10307	10335	10365	10404	10421	10424

Spec. Gew. und specifische Wärme des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 6, 662. Ausdehnung des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 7, 349.

Nachweis von Glycerin in Bier, Wein u. s. w. Man verdunstet diese Flüssigkeiten zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und giebt zum zurückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft und dann in die Flamme gebracht, welche sich nun, bei Gegenwart von Glycerin, grün färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (SENIER, LOWE, *J.* 1878, 1074).

Man erhitzt zwei Tropfen Glycerin mit zwei Tropfen (flüssigen) Phenols und derselben Menge Vitriolöl auf etwa 120°, setzt, nach dem Abkühlen, etwas Wasser und einige Tropfen NH_3 hinzu. Es resultirt eine karminrothe Färbung (REICHEL, *D.* 235, 232).

Beide Reaktionen auf Glycerin (mit Borax und mit Phenol) werden durch die Gegenwart schon geringer Mengen Zucker u. s. w. verhindert. Bei Anwesenheit von Zucker versetzt man das zu prüfende Glycerin mit pulverigem Kalkhydrat und Seesand und verdampft im Wasserbade bis zur teigigen Konsistenz. Aus dem gepulverten Rückstande wird durch 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers das Glycerin ausgezogen und mit diesen dann die Reaktionen mit Borax und Phenol angestellt (DONATH, MAYRHOFER, *Fr.* 20, 383).

Quantitative Bestimmung des Glycerins. Bei wässeriger Glycerinlösung genügt die Bestimmung des specifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens (vermittelst des ABBE'schen Refraktometers); Tabellen hierzu: LENZ.

Man behandelt die Substanz mit einem Gemisch von koncentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, wäscht das gebildete Nitroglycerin mit Wasser, trocknet es im Wasserbade und wägt. 100 Thle. Glycerin geben 190 Thle. Nitroglycerin (CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954).

Man dampft das abgewogene Glycerin mit einer gewogenen Menge (20—30 Thle auf 1 Thl. Glycerin) Bleioxyd ab, erhitzt den Rückstand, bis zum konstanten Gewicht bei 130° und wägt. Die Differenz des nun erhaltenen Gewichtes und des ursprünglich verwandten Bleioxyds giebt die Menge des in der Bleiverbindung enthaltenen Glycerinrestes $C_3H_6O_2$ (MORAWSKI, *Fr.* 21, 130). — In einen ziemlich engen, graduirten Cylinder bringt man 1 g des zu untersuchenden Glycerins, dann 50 ccm koncentrirte Kalilauge (1 : 2) und endlich so viel einer schwachen Kupferlösung, bis ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag von $Cu(OH)_2$ entstanden ist. Dann füllt man bis zu einem bestimmten Volumen auf, mischt und lässt absitzen. Von der klaren Flüssigkeit wird nun ein bestimmtes Volumen abgegossen und darin das Kupfer bestimmt, etwa durch Ansäuern mit HNO_3, Uebersättigen mit NH_3 und Titriren mit KCN. Durch einen Gegenversuch, ohne Glycerin, ermittelt man, wie viel Kupferoxyd von der Kalilauge für sich gelöst wird. Den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung ermittelt man durch einen Versuch mit reinem Glycerin (MUTER, *Fr.* 21, 130).

Bestimmung in Wein (und Bier): REICHARDT, *Fr.* 17, 109; NEUBAUER, BORGMANN, *Fr.* 17, 442; 22, 58 und 532; 23, 330.

Bestimmung im Bier. 50 ccm Bier werden durch Erwärmen von CO_2 befreit, hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und, nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor, zur völligen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 ccm Alkohol (von 88—90%) 4—6 Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt versetzt man mit 25 ccm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkoholäther (2 : 3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei

100—110° und wägt ihn. Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80).

Bestimmung in Fetten. Man erhitzt 100 Thle. Fett zum Schmelzen und fügt 65 g krystallisirtes Barythydrat hinzu. Man reibt die Masse gut durch und giefst, unter fortwährendem Umrühren, 80 ccm Alkohol (von 95 %) hinzu. Das Gemenge wird, durch das Entweichen des Alkohols, bald fest. Man übergiefst es mit 1 l Wasser, kocht eine Stunde lang, giefst die Lösung ab und zerreibt den Barytniederschlag noch zweimal mit Wasser. Das Waschwasser wird mit der Hauptlösung vereinigt, diese mit H_2SO_4 angesäuert, auf die Hälfte eingedampft und die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ entfernt. Man filtrirt, verdampft das Filtrat bis auf etwa 50 ccm und bestimmt die Menge des Glycerins nach dem spec. Gew. des Filtrates (DAVID, *Fr.* 22, 271).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (Dynamit), Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin; aus diesem Gemisch besteht auch die Hektographenmasse.

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd und alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird durch Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali werden auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerat $Na.C_3H_7O_3$. *Bildung.* Man löst Natrium in absolutem Alkohol und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus $NaC_3H_7O_3 + C_2H_6O$ und bildet äufserst zerfliesliche, rhombische (BLAAS, *M.* 2, 785) Krystalle. Bei 100° (LETTS) entweicht der Krystallalkohol, und es hinterbleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit Wasser in Natron und Glycerin zerfällt. Verliert erst bei 175—180°, im Wasserstoffstrome, allen Alkohol (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 784). Es zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Akroleïn (LETTS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol $C_3H_8O_2$ (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1872), viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* 34, 146). Fast dieselben Produkte, nämlich wesentlich Propylenglykol und daneben wenig Ameisensäure, Buttersäure und etwas Holzgeist, sowie viel regenerirtes Glycerin, erhält man beim Erhitzen von Natriumglycerat im Kohlenoxydstrome auf 185—190° (LÖBISCH, LOOS). Natriumglycerat verbindet sich mit CS_2 zu dem Salze $Na.C_4H_7S_2O_3$ (s. Xanthogensäure).

$Na_2.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Man zerreibt das Mononatriumsalz $Na.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$ unter absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Natriumalkoholat hinzu, kocht einige Stunden lang, dampft dann ab und erhitzt den Rückstand bei 180° im Wasserstoffstrome (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 843). — Krystallinische, äufserst hygroskopische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

$Ca.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemenge von 14 Thln. CaO und 23 Thln. wasserfreiem Glycerin auf 100° und kühlt ab, sobald eine heftige Reaktion eintritt (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 20). — Krystallpulver. Wird von Wasser in Glycerin und Kalk zerlegt. Liefert bei der trocknen Destillation: Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, ein Keton $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 123—125°), Mesityloxyd, Phoron, Holzgeist, Weingeist, Hexenylalkohol $C_6H_{11}(OH)$ und viel Wasserstoff.

$Ba.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Man erwärmt 67,1 Thle. wasserfreies Glycerin mit 100 Thln. BaO auf 70° und kühlt ab, sobald die heftige Reaktion eintritt (DESTREM). — Zerfliefsliches Pulver. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit zerlegt, rasch aber durch heifses Wasser in Glycerin und Baryt. Zerfällt bei der trocknen Destillation sehr heftig in $BaCO_3$, C_3H_6, wenig CH_4 und viel Wasserstoff.

$Pb.C_3H_6O_3$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer heifsen Lösung von 22 g Bleizucker in 250 ccm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g KOH (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). — Feine Nadeln. — Wendet man Bleiessig anstatt Bleizucker an, so entstehen $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$ und $4Pb.C_3H_6O_3.PbO$ (M.). — $2Pb.C_3H_5O_3.Pb(NO_3) + OH.Pb.NO_3$. Wird durch Versetzen von Bleinitratlösung mit Glycerin und NH_3 (oder PbO) erhalten (MORAWSKI). — Krusten; verpufft beim Erhitzen.

Diglycerinnatriummanganit $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.\overset{IV}{Mn}$. *Darstellung.* Man kocht Glycerin (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle.) frisch gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt MnO_2 kann man auch, aber weniger vortheilhaft, Kaliumhypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230). $2C_3H_8O_3 + 2NaOH + MnO_2 = MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$. — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trocken blass gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei 160—170°. Löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe, beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutrother Farbe.

$Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$. *Bildung.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat und Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Colloïde aus Eisenoxydhydrat, Glycerin und Kali: GRIMAUX, *Bl.* 42, 207.

Verbindungen des Glycerins mit organischen Säuren (Ester) siehe den Ameisensäureester.

2. Alkohole $C_4H_{10}O_3$.

1. **Butenylglycerin** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 832). $C_4H_8Br_2O + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + 2HBr$.

Süfs schmeckende, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 172—175° bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid C_4H_7J und mit HJ sekundäres Butyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotylalkohol.

2. **Alkohol** $C_4H_7(OH)_3$. *Bildung.* Aus Isobutyljodid und Chlor entsteht ein Trichlorpropan $C_4H_7Cl_3$, das beim Erhitzen mit Wasser auf 170° den Alkohol $C_4H_{10}O_3$ liefert (PRUNIER, *Bl.* 42, 261). — Siedep.: 240° bei 18 mm. Liefert ein Triacetat.

3. Amylglycerin $C_5H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol $C_5H_{11}BrO_2$, in ätherischer Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664).

Dicke Flüssigkeit, in Wasser löslich. Schmeckt süfs und aromatisch.

4. Alkohole $C_6H_{14}O_3$.

1. **Hexylglycerin** $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Das Triacetat entsteht aus dem Bromid des Methylcrotylcarbinolacetates und Silberacetat (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355). $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH(CH_3)OC_2H_3O + 2Ag.C_2H_3O_2 = 2AgBr + C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. — Das freie Hexylglycerin, durch Kochen des Triacetates mit PbO und Wasser bereitet, ist eine sehr dicke Flüssigkeit, die bei 181° bei 10 mm siedet. Spec. Gew. = 1,1012 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Aether. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 120° Hexylen (Siedep.: 69°).

2. **Isohexylglycerin** $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Dimethylallylcarbinolbromid $(CH_3)_2.C(OH).C_3H_5.Br_2$ mit Barytwasser, in der Kälte (ORLOW, *Ж.* 16, 379). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 164—166° bei 15 mm.

3. **Hexenylglycerin** $CH_3.CH_2.CH(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Methyläthylallylalkohols $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CH_2.OH$ mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 41). Man destillirt die gebildeten flüchtigen Nebenprodukte ab und dampft den Rückstand mit PbO im Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und das Zurückbleibende mit H_2S behandelt. Man entfernt noch vorhandenen Bromwasserstoff durch Silberacetat, fällt das überschüssige Silber durch H_2S, dampft ein und destillirt den Rückstand im Vakuum.

Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 170—176° bei 53 mm. Liefert mit HJ ein bei 154—160° siedendes Hexyljodid.

2. Alkohol $C_nH_{2n}O_3$.

Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3 = CH_3.\overbrace{CH.CH_2.CH}^{O}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dialdan $C_8H_{14}O_3$ (s. d.) mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1881, 515).

Geht bei der Destillation als eine dicke Masse über, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Schmelzp.: 49—53°; Siedep.: 162—165° bei 10 mm. Wird von HNO_3 heftig oxydirt. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Diacetat $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$. Siedep.: 158—160° bei 20 mm (WÜRTZ).

D. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

1. Erythrit (Erythroglucin, Phycit) $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *Vorkommen.* In einer Alge (Protococcus vulgaris) (LAMY, *A. ch.* [3] 35, 138; 51, 232). — *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt) oder von β-Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE, *A.* 68, 78). — *Darstellung.* Man extrahirt die Flechten (Roccella tinctoria und Roccella fuciformis) kalt mit verdünnter Kalkmilch, filtrirt und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen und einige Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und dampft zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückstande das Orcin entzogen. Den wässerigen Auszug des Sandes fällt man aus koncentrirter Lösung mit Alkohol, wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit Thierkohle (HOFMANN, *B.* 7, 512). — LUYNES (*A. ch.* [4] 2, 339) wendet die Flechte Roccella Montagnei an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 150°.

Krystallisirt leicht in quadratischen Prismen, wenn man die koncentrirte heifse, wässerige Lösung mit 1/5 Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY). Schmelzp.: 126°; Siedep.: 329—331°; 294—296° bei 200 mm (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Optisch inaktiv. Molekularbrechungsvermögen $M.\frac{n-1}{d} = 44,4$ (ber. = 44,2) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 449). Schmeckt sehr süfs. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, schwache zu Erythroglucinsäure $C_4H_8O_5$. PRZIBYTEK (*Ж.* 12, 208) erhielt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure und Mesoweinsäure, während die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur CO_2 und Ameisensäure lieferte. Beim Schmelzen mit Kali werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. Wird nicht durch Bleiessig gefällt. Reducirt nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. Aetzkalk löst sich reichlich in wässerigem Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt eine Kalkverbindung des Erythrits nieder (LUYNES). Verbindet sich direkt mit Säuren. Mit konc. HCl (oder HBr) entsteht das Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ (resp. $C_4H_8Br_2O_2$). PCl_5 erzeugt Butinchlorid $C_4H_6Cl_4$. Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. Bei der Destillation von Erythrit mit koncentrirter Ameisensäure entsteht zunächst ameisensaurer Erythrit (Monoformiat), der bei 230° in CO_2 und den Ameisensäureester des Butinglykols $C_4H_6(OH)_2$ zerfällt. $C_4H_{10}O_4 + CH_2O_2 = C_4H_6(OH)_2(CHO_2) + H_2O = C_4H_8O_2 + CO_2 + 2H_2O$. Bei Anwendung von überschüssiger Ameisensäure wird Butin C_4H_6 gebildet, wahrscheinlich durch Zersetzung von vorher gebildetem Diformiat. $C_4H_6(OH)_2(CHO_2)_2 = C_4H_6 + 2CO_2 + 2H_2O$. Die Verbindungen des Erythrits mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen desselben mit den Säuren auf 200 bis 250° (BERTHELOT, Chimie organ. fondée sur la synthèse 2, 224). Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spaltpilze, in Gegenwart von $CaCO_3$, bewirkten Gährung entstehen Bernsteinsäure und Buttersäure, neben wenig Essigsäure und Capronsäure (FITZ, *B.* 10, 1890) oder Buttersäure und Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 475).

Erythritanhydrid $C_4H_6O_2 = \overset{O}{\overline{CH_2.CH}}.\overset{O}{\overline{CH.CH_2}}$. *Bildung.* Beim Eintragen von festem Kali in eine ätherische Lösung von Erythritdichlorhydrin (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). $C_4H_8Cl_2O_2 + 2KHO = C_4H_6O_2 + 2KCl + 2H_2O$. Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt.

Flüssig. Siedep.: 138°. Spec. Gew. = 1,1323 bei 0°; = 1,1132 bei 18°. Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit, langsam in der Kälte, rasch bei 100° dabei in Erythrit übergehend. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäuregas zu Erythritdichlorhydrin. Mit HCN entsteht das Nitril der Dioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_6$, mit Anilin eine Base $C_{16}H_{20}N_2O_2$. Fällt Magnesiahydrat aus $MgCl_2$. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

2. Hexinalkohol $C_6H_{14}O_4$.

Dichlorhexinalkohol $C_6H_{12}Cl_2O_4$ siehe Mannit S. 289; siehe Dulcit S. 290.

Dibromhexinalkohol $C_6H_{12}Br_2O_4$ siehe Mannit S. 289; siehe Dulcit S. 290.

Chlorbromhexinalkohol $C_6H_{12}ClBrO_4$ siehe S. 291.

2. Alkohole $C_nH_{2n}O_4$.

Hexonalkohol $C_6H_{12}O_4$.

Chlorhexonalkohol $C_6H_{11}ClO_4$ s. Quercitchlorhydrin S. 285; s. Mannit; s. Dulcit.

Bromhexonalkohol $C_6H_{11}BrO_4$ s. Mannit; s. Dulcit.

E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

1. Quercit $C_6H_{12}O_5$. (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *Vorkommen.* In den Eicheln (BRACONNOT, *A. ch.* [3] 27, 392; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *Darstellung.* Die zerkleinerten Eicheln werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässerige Auszug im Vakuum, bei höchstens 40°, verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers (DESSAIGNES, *J.* 1854, 628) und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat behandelt man mit H_2S und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden (P.).

Monokline Prismen (SENARMONT, *J.* 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei 13° (P.). Schmelzp.: 225° (P.); 234° (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). Rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 24,16°$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 12° 9 % und bei 20° 11 % Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heifsem Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Quercitlösung bei 20° (P.).

Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.	Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.
2,0	1,0136	9,13	1,0436
4,8	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0558

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper $C_{24}H_{46}O_{19}$ über. Erhitzt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadelförmiges Sublimat $C_{12}H_{22}O_9$. Dasselbe schmilzt bei 228—230°, löst sich viel weniger in Wasser als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höchstens 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel $C_{24}H_{46}O_{19}$ und enthält eine kleine Menge Quercitan. Erhitzt man Quercit weiter (im Vakuum) auf 280—290°, so sublimiren Chinhydron $C_{12}H_{10}O_4$, Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen: ein in Tafeln krystallisirender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender körniger Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Von Salpetersäure wird Quercit zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoffentwickelung, Chinon, Hydrochinon, CO_2, Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malonsäure und Essigsäure (P.). Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu entstehen. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, gebromte Chinone $C_6H_2Br_2O_2$ und $C_6HBr_3O_2$, Phenol u. a. Verbindet sich mit (bis zu) 5 Mol. einer einbasischen Säure. — Bierhefe ist auf Quercit ohne Wirkung. In Gegenwart eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber Gährung und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FITZ, *B.* 11, 45).

Das Molekularbrechungsvermögen des Quercits ist = 59,65 (ber. = 59,6); daraus folgert KANONNIKOW (*Ж.* 15, 460) für den Quercit die rationelle Formel $CH_2\langle{CH(OH).CH(OH)}\rangle$ $\begin{matrix}CH(OH)\\CH(OH)\end{matrix}\rangle CH.OH$.

$2C_6H_{12}O_5.CaSO_4 + 2H_2O$. Krystallwarzen, wenig löslich in schwachem Alkohol. Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (P.). — $2C_6H_{12}O_5.BaO + 2H_2O$. Amorph, löslich in Alkohol und Wasser (D.).

Quercitan $C_6H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan $C_6H_9O_3Cl$ mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisirbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Monochlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Bei 10—12stündigem Erhitzen von Quercit mit viel überschüssiger, bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° entsteht keine salzsaure Quercitverbindung (H.). Entsteht in sehr kleiner Menge bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit koncentrirter Salzsäure auf 100°. Man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum und erhält zunächst eine Krystallisation von Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält beim Verdampfen desselben körnig-krystallinisches Monochlorhydrin (PRUNIER). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

Salzsaures Quercitan $C_6H_9ClO_3$. *Bildung.* Entsteht neben Quercitmonochlorhydrin (PRUNIER). Die wässerige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin ausgezogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in absolutem Alkohol. — Zähe Masse, unlöslich in Aether, löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt sehr süfs. Zerfliefslich. Geht beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über.

Trichlorhydrin $C_6H_7Cl_3O_2$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Erhitzen von Quercit mit koncentrirter Salzsäure auf 120—140° (PRUNIER). Vom Produkte destillirt man $^4/_5$ ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus.

Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 155°.

Pentachlorhydrin $C_6H_7Cl_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Salzsäure (PRUNIER). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Pinit $C_6H_{12}O_5$. *Vorkommen.* Im Saft von Pinus lambertiana (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fufse der Bäume an (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). — *Darstellung.* Die rohe Pinitmasse wird aus heifsem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt.

Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Aeufserst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Fast so süfs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,52. Rechtsdrehend. Gährt nicht. Wird von verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$C_6H_{12}O_5.2PbO$. Käsiger Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

3. Alkohol $C_7H_{16}O_5 = C_7H_{11}(OH)_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$ erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat $(C_3H_5Br_2)_2.CH(C_2H_3O_2)$ mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, *A.* 185, 138).

Das Acetat ist ein dicker Syrup, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure in Essigsäure und das Anhydrid $C_7H_{14}O_4$. Dieses ist syrupförmig, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Es reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

F. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff.

Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$.

Die Alkohole $C_6H_{14}O_6$ nähern sich den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ihr allgemeines Verhalten entspricht dem des Pinits und Quercits. Es sind feste, krystallisirbare, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von 200° ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren nicht alkalische Kupferoxydlösung, bräunen sich nicht beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert. Es sind vier isomere Alkohole $C_6H_8(OH)_6$ möglich:

1. $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$

2. $C(OH)(CH_2.OH)_2$
   $\dot{C}(OH)(CH_2.OH)_2$

3. $(OH)C(CH_2.OH)_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$

4. $CH_2(OH).CH(OH).C<^{OH}_{CH(OH)}.CH(OH).CH_2.OH$.

1. Mannit $CH_2(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche; von PROUST 1806 (*A. ch.* [1] 57, 143) entdeckt. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Safte der Manna-Esche (Fraxinus ornus L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden, nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brot diente, fliesst (nach EHRENBERG 1823) aus den Zweigen von Tammarix gallica var. mannifera EHRENB. (2. B. Moses, 16, V. 14, 21, 31; 4. B. Moses, 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Zucker, aber keinen Mannit. Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rührt von der Mannaflechte (Sphaerothallia esculenta Nees ab Esenb.) her. Dieselbe wächst in Kleinasien, Persien, Nordafrika etc. und wird von den Winden weit fortgeführt. Bei massiger Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar.]

Mannit findet sich im Sellerie (Apium graveolens L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); in Canella alba (MEYER, REICHE, *A.* 47, 234); in Laminaria saccharina u. a. Seegräsern (STENHOUSE, *A.* 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 49, 293; DÖPPING, SCHLOSSBERGER, *A.* 52, 117; MÜNTZ, *A. ch.* [5] 8, 56); in den Wurzeln von Aconitum Napellus (SMITH, *J.* 1850, 535); in den Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) von Syringa vulgaris; in den Oliven (LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505). Agaricus integer enthält 19—20% der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Im Harn bei übermäfsiger Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, *Fr.* 16, 135). Im Hundeharn bei Fütterung mit Roggenbrot; (das Brot enthält bereits Mannit) (JAFFÉ, *H.* 7, 297). — *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1874 78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer werden lässt (PASTEUR, *J.* 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei 100 Thle. Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle. Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Bei der Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, *A.* 123, 136), Glukose (BOUCHARDAT, *Bl.* 16, 38) und Lävulose (KRUSEMANN, *B.* 9, 1465) durch Natriumamalgam. — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten Schwamm Agaricus integer wiederholt mit Alkohol aus (THÖRNER). — Man löst 1 Thl. Manna in $^1/_2$ Thl. Wasser, klärt mit Eiweifs und filtrirt siedend heifs. Der ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepresst, in 6—7 Thln. heifsem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUSPINI, *A.* 65, 203).

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Spec. Gew. = 1,521 bei 13° (PRUNIER, *Bl.* 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Optisch-inaktiv oder sehr schwach linksdrehend: $[\alpha]_D = -0,25°$. Bei Gegenwart von Borax wird Mannit stark rechtsdrehend (VIGNON, *A. ch.* [5], 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thle. Mannit und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist $[\alpha]_D = +22^1/_2°$. Bei einem Gehalt von 8% Mannit und 8% NaOH ist $[\alpha]_D = -3,4°$ (MÜNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 566; vgl. KLEIN, *Bl.* 29, 357). Schmelzp.: 166° (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76), 164° (KRUSEMANN, *B.* 9, 1467).

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 15,6 Thle. und bei 23° 18,5 Thle Mannit (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301); bei 14° 13,0 Thle. (KRUSEMANN); bei 16,5° 16,07 Thle. (WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 14° 0,07 Thle; 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,8985) bei 15° 1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,905) bei 14° 1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether.

Sublimirt bei längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Bei 200° verliert Mannit nur langsam Wasser und geht dabei zum kleineren Theile in Mannitan über; in zugeschmolzenen Röhren kann Mannit ohne erhebliche Zersetzung sogar auf 250° erhitzt werden. Geht bei 280° in Mannitan $C_6H_{12}O_5$ über. Liefert bei der Destillation mit Natron eine kleine Menge Isomannid $C_6H_{10}O_4$. Eine gröfsere Menge dieses Körpers bildet sich bei der Destillation von Mannit im Vakuum. — Von koncentrirter Salpetersäure wird Mannit in Zuckersäure, Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, *J.* 1861, 367) übergeführt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. Platinmohr oxydirt den in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$; daneben entsteht Mannitose $C_6H_{12}O_6$. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure und Akroleïn (BACKHAUS). Bei der Oxydation durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, entstehen Oxalsäure, wenig Ameisensäure und Weinsäure, sowie Glukose (?) (HECHT, JWIG, *B.* 14, 1760) und Dioxyisocitronensäure (PABST, *J.* 1880, 611). Unter den Oxydationsprodukten des Mannits findet sich auch Zuckersäure und wahrscheinlich Glykolsäure (DAFERT, *B.* 17, 228). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuertem, Mannit entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige,

zweibasische Säure $C_6H_8O_8$, Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 316). Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkte erhalten (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure. Aceton etc.) wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das nur mit Wasserdämpfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$. Es ist flüssig und wird von HJ schon beim Kochen reducirt. $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_4 + 8HCl + 6POCl_3$ (BELL, *B.* 12, 1273). Mit PJ_3 wird Methylenjodid CH_2J_2 gebildet (BUTLEROW, *A.* 111, 247). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodid. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt selbst bei Siedehitze nicht die Lösungen von $HgCl_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $AuCl_3$; reducirt aber Silberoxyd oder Silberacetat (HIRZEL, *A.* 131, 54). Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure entsteht ein Ameisensäureester des Mannits oder des Mannitans, der aber leicht in Ameisensäure und Mannit zerfällt. Durch Destillation des Gemenges kann leicht Ameisensäure dargestellt werden (LORIN, *Bl.* 24, 437). Erhitzt man Mannit mit Ameisensäure, so entsteht zunächst Mannitanformiat und dann ein dickes Oel $C_6H_8O(OH)_2$, das im luftverdünnten Raume bei 150° siedet (HENNINGER, *B.* 7, 264). — Mannit verbindet sich mit Basen (namentlich Erden) und mit Säuren. Die Säureester des Mannits sind sehr unbeständig. Erhitzt man Mannit mit (organischen) Säuren auf 200° und darüber, so erhält man nur Ester des Mannitans; diese liefern beim Verseifen zunächst nur Mannitan. Mannit verhindert die Fällung von Eisenoxyd etc. durch Alkalien (H. ROSE). Liefert bei der trocknen Destillation mit NH_4Cl Mannitin $C_6H_8N_2$.

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und Calciumcarbonat in Berührung, werden aber CO_2, Wasserstoff, Milchsäure und viel Alkohol gebildet (BERTHELOT, *J.* 1856, 664). Bei der Gährung durch faulende Testikel oder Pankreas entsteht eine Zuckerart ($C_6H_{12}O_6$?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe) fähig ist (BERTHELOT). Bei der Gährung durch Schizomyceten, in Gegenwart von $CaCO_3$ und wenig Ammoniaksulfat, Phosphaten etc. treten Alkohol, Normalbutylalkohol (FITZ, *B.* 10, 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FITZ, *B.* 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmigen Bacillus hervorgerufen wurde, erhielt FITZ (*B.* 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure. Bei der durch den Bacillus butylicus bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle. Mannit: 10,2 Thle. Butylalkohol, 35,4 Thle. Buttersäure, 0,4 Thle. Milchsäure und 0,01 Thl. Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 15, 876). Bei der Gährung durch einen besonderen Spaltpilz aus Kuhkoth wurden Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure gebildet (FITZ, *B.* 16, 845).

Mannitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit auf 200° oder bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 306). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mannit (s. u. amorphes Mannitan). Beim Kochen von mannitsulfonsaurem Baryum mit Wasser (ALECHIN, *Ж.* 16, 383). Das in allen diesen Reaktionen gebildete Mannitan ist ein Gemenge von Isomannid u. a. Körpern (Mannitäther?) (ALECHIN).

Amorphes Mannitan. Entsteht in den soeben angeführten Fällen. — Halbfeste Masse; fliefst bei 100° wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 102). Zerfliefst an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei Gegenwart von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine unvollständige.

VIGNON (*A. ch.* [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit zwei Stunden lang mit $^1/_2$ Thl. koncentrirter Schwefelsäure auf 120—125°, sättigte das fortwährend heifs gehaltene Gemisch mit $BaCO_3$ und zog das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfliefsliches, zähes Mannitan von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung, wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging selbst bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Baryt nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelsäure wurde es in explosives, stark rechts drehendes, Nitromannitan übergeführt.

Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf 287° entsteht nur amorphes Mannitan, neben Mannitäther (VIGNON).

Krystallisirtes Mannitan. Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige Monate in einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man von der syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol befreit (BOUCHARDAT). — Monokline Tafeln. Stark linksdrehend. Wenig löslich in kaltem Alkohol: Wasser von 15° löst $^1/_4$ seines Gewichtes. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Mannit über.

Augenscheinlich erhält man dasselbe krystallisirte Mannitan in kleiner Menge durch zweistündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit $^1/_4$ Thl. Wasser auf 280°, neben Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11}$ (VIGNON). Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 120°. Derselbe wird hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der Alkohol hinterlässt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich, beim Stehen, Krystalle von Mannitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absolutem Alkohol befördert. — Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol. Sie sind stark linksdrehend.

Mannitan verbindet sich beim Erhitzen mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Ester, und nicht Derivate des Mannits, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren auf 200°. Diese Ester sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen, beim Verseifen durch Alkalien oder Erden, in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches durch die Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

Mannitäther $C_{12}H_{26}O_{11} = (C_6H_{13}O_5)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit ($^1/_4$ Thl.) Wasser auf 280—287° (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468). — *Darstellung.* Siehe krystallisirtes Mannitan.

Zähes Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryt unverändert. Giebt beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure dieselbe Sulfonsäure wie Mannitan. Geht beim Erhitzen mit wenig Wasser auf 295° vollständig in amorphes Mannitan über.

Mannid $C_6H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf 200 bis 250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312; LIEBERMANN, *B.* 17, 874).

Dicker Syrup, sehr löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfliesslich. Siedet nicht unzersetzt bei 297—317° (L.). Liefert ein flüssiges Acetylderivat. Geht beim Stehen an der Luft theilweise in Mannit über. Verbindet sich mit Benzoësäure bei 200° und mit Schwefelsäure bei 100°.

Isomannid $C_6H_{10}O_4 = OH.CH_2.\overset{—O—}{CH.CH}.\overset{—O—}{CH.CH}.CH_2.OH$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Mannit im Vakuum (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 119). — *Darstellung.* Man kocht je 200 g Mannit mit 2000 g roher Salzsäure 24 Stunden lang am Kühler, lässt dann erkalten und destillirt die abfiltrirte Lösung aus dem Wasserbade im Vakuum. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach vierzehntägigem Stehen im Exsikkator Krystalle von Isomannid absetzt. Man behandelt das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher das Isomannid ungelöst lässt, destillirt das Filtrat davon und erhitzt den Rückstand, in Portionen von 150—200 g im Vakuum, unter allmählicher Steigerung der Temperatur und der Verdünnung. Das Destillat wird filtrirt und dann destillirt. Sobald das Thermometer auf 150° gestiegen ist, setzt man die Destillation im Vakuum fort. Das hierbei bei 160—190° Destillirende wird im Vakuum fraktionnirt und der bei 176° (bei 30 mm) siedende Antheil, nach dem Erstarren, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Grofse, monokline, etwas zerfliefsliche Krystalle. Schmelzp.: 87°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°; siedet unzersetzt bei 176° bei 30 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in Aether und Benzol. Rechtsdrehend; für die wässerige, sechsprocentige Lösung ist $[\alpha]_D = 91,36°$; für die dreiprocentige alkoholische Lösung ist $[\alpha]_D = 94,66°$. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Natriumamalgam, Zn + verdünnte H_2SO_4, sowie $POCl_3$ sind ohne Einwirkung. Brom entwickelt, in der Wärme, HBr. Verbindet sich mit höchst koncentrirter HCl, beim Erhitzen im Rohr, zu Mannitdichlorhydrin. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_6H_8O_2.Cl_2$. Mit KOH und Alkyljodiden entstehen Aether $C_6H_9O_4.R$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Mono- und dann ein Diacetylderivat.

Chlorid $C_6H_8O_2.Cl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Isomannid mit 2 Thln. PCl_5 (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 123). — Hexagonale Tafeln, Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 49°. Siedep.: 143° bei 43 mm. Sehr beständig; wird von alkokolischem Kali bei 150° von PCl_5 bei 125° nicht angegriffen. Natriumamalgam oder Zinkstaub + H_2SO_4 sind ohne Wirkung.

β-Mannid $C_6H_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (SIWOLOBOW, *Ж.* 16, 378).

Prismen. Schmelzp.: 119°. Siedet im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Verbindung $C_{12}H_{18}O_7$. Wurde von GEUTHER (*A.* 221, 59) in einer käuflichen Buttersäure aufgefunden. Diese Säure enthielt eine in Wasser leicht und eine in Wasser schwer lösliche Modifikation dieser Verbindung. Beide Modifikationen waren gummiartig.

Verbindungen von Mannit mit Basen. UBALDINI, *A. ch.* [3] 57, 213; HIRZEL, *A.* 131, 50. Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässeriger Mannitlösung viel leichter als in Wasser (Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 173 und *J.* 1856, 636). — $3CaO.4C_6H_{14}O_6$. *Darstellung.* Man löst 66 g $Ca(OH)_2$ und 200 g Mannit in 600 ccm Wasser, filtrirt nach zwei Tagen und fällt mit Alkohol (von 81 %). — Harziger Niederschlag; ist bei 100° wasserfrei (H.). Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die Formel $CaO.C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$ zu. Er verliert bei 100° alles Wasser und wird durch CO_2 zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung soll sich erst Mannit und dann die krystallinische Verbindung $CaO.2C_6H_{14}O_6$ ausscheiden. — $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$ (U.); ist vielmehr $SrO.4C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) zusammengesetzt (H.). — $BaO.2C_6H_{14}O_6$ (bei 100°) (H.). — $C_6H_8Pb_2O_5$. *Bildung.* Bei Fällen von Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages bei 130° (FAVRE, *Berz. Jahresb.*, 25, 557).

Verbindungen von Mannit mit Mineralsäuren (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 105). **Dichlorhydrin** $C_6H_{12}Cl_2.O_4$. *Bildung.* Bei 10—15stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Mannit mit 15 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure. Die Lösung wird im Vakuum, über Schwefelsäure und Aetzkalk, verdunstet. Das Dichlorhydrin krystallisirt erst nach 2—3 Monaten (*B., A. ch.* [5] 6, 114). Aus Isomannid und höchst koncentrirter HCl, im Rohr, bei 100° (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 121).

Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = -3,75°$. Löslich in 22 Thln. Wasser von 14°. Die Lösung wird von Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Mannitanchlorhydrin. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Aether. Wird von Natriumamalgam in β-Mannid $C_6H_{10}O_4$ übergeführt.

Mannitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit K_2CO_3, verdampft und zieht aus dem Rückstande das Chlorhydrin durch Aether aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 118).

Fest. Kleine Beimengungen verhindern das Festwerden aufserordentlich. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich mit koncentrirter Salzsäure bei 100° zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

Mannitandichlorhydrin $C_6H_{10}Cl_2O_3$. *Bildung.* Bei 50—60stündigem Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 10—15 Thln. höchst koncentrirter Salzsäure auf 100° (BERTHELOT, *J.* 1856, 661).

Krystalle. Löslich in Aether. Sublimirt fast unzersetzt. Liefert beim Behandeln mit Kalk Mannitan.

Mannitdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2.O_4$ (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 120). Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heifsem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt in HBr und Mannitanbromhydrin, resp. Mannitan. Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in Mannitdichlorhydrin über.

Mannitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Mannitdibromhydrin mit Wasser (*B., A. ch.* [5] 6, 122). — In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Rechtsdrehend.

Mannitantetramin $C_6H_{16}N_4O = C_6H_8O(NH_2)_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Mannithexanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). Die ausgefällte schwarze, halbflüssige Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in heifsem Wasser. Entwickelt mit Kali Ammoniak.

2. Dulcit (Melampyrit). *Vorkommen.* In einer aus Madagaskar bezogenen Manna von unbekannter Abkunft (LAURENT, *A.* 76, 358; 80, 345; JACQUELAIN, *A.* 80, 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, *A.* 24, 241; EICHLER, *J.* 1856, 665; GILMER, *A.* 123, 372; WANKLYN, ERLENMEYER, *J.* 1862, 480). In der Cambialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, *J.* 1862, 481). — *Bildung.* Beim Behandeln von Milchzucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68). — *Darstellung.* Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit. Es genügt, dieselbe aus Wasser umzukrystallisiren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: 188,5°. Spec. Gew. = 1,466 bei 15° (EICHLER). Optisch inaktiv. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei 16,5° 2,94 Thle.

(WANKLYN, ERLENMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,835) bei 15° (E.). Unlöslich in Aether. Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit. Giebt bei der Destillation mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure sekundäres Hexyljodid (WANKLYN, ERLENMEYER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s. w. Unterscheidet sich von Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, wobei Schleimsäure (LAURENT) und daneben Traubensäure (CARLET, *A.* 117, 143) entstehen. Giebt mit PCl_5 etwas mehr Mannitotetrachlorhexin $C_6H_6Cl_4$ als Mannit (BELL, *B.* 12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen. Die Säureverbindungen bilden sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloïdsäuren auch Additionsprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur (200°), so resultiren nicht Ester des Dulcits, sondern solche des Dulcitans.

Dulcitan $C_6H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf 200° (BERTHELOT, Chim. organ. synth. 2, 209). Entspricht völlig dem Mannitan.

Zähflüssiger Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Verflüchtigt sich merklich bei 120°. Geht beim Erhitzen mit Baryt auf 160° oder auch bei längerem Stehen an feuchter Luft zum Theil in Mannit über. — Die Ester des Dulcitans entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200°. Sie sind amorph und liefern beim Verseifen durch Alkalien oder Erden Dulcitan.

Dulcid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dulcitdichlorhydrin oder Dulcitanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181).

Geschmackloses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindungen des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68 u. 145). $C_6H_{14}O_6.BaO + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LAURENT). — Vier- oder sechsseitige Säulen. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2$ H_2O und ist bei 140° $C_6H_{12}BaO_6$ zusammengesetzt (GILMER). — $C_6H_{14}O_6.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen von Dulcit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). — $C_6H_{14}O_6.3CuO$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag, wird beim Trocknen grün (EICHLER).

Chlorwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HCl + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von Dulcit in höchst koncentrirter Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf 0° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 168).

Grofse Krystalle. Lässt sich unzersetzt aus koncentrirter Salzsäure umkrystallisiren. Verwittern sofort an der Luft. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

Dulcitdichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 48 Stunden lang 1 Thl. Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10—22 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 174).

Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei 180° und ebenso beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in HCl und Dulcitanchlorhydrin. Giebt mit gesättigter Salzsäure bei — 10° ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 100° Dulcitamin. PCl_5 erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_2$ (?).

Dulcitanchlorhydrin $C_6H_{11}ClO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin mit Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 178). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins wird im Wasserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefelsäure, gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether.

Lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Verliert bei 290° Salzsäure und Wasser. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure (auch mit HBr) zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässerige Alkalien ist diese Verseifung eine vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 100° Dulcitamin.

Bromwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HBr + 3H_2O$. *Darstellung.* Wie die Chlorwasserstoffverbindung (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 170). — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

Dulcitdibromhydrin $C_6H_{12}Br_2O_4$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Dulcit und 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 182).

Kleine Tafeln. Verliert oberhalb 100° Bromwasserstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. Wird beim Kochen mit wässerigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in Dulcitan übergeführt.

Dulcitanbromhydrin $C_6H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcitdibromhydrin in heifsem Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27. 184).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 143°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei 100° leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht, unter diesen Umständen, Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässerigen Alkalien bei 100° in HBr und Dulcitan gespalten.

* **Dulcitantetrabromhydrin** $C_6H_8Br_4O$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 100°. Man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 186).

Sehr dickflüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in Dulcitan oder Dulcit übergeführt werden.

Dulcitchlorbromhydrin $C_6H_{12}BrClO_4$. *Darstellung.* Man erhitzt eine Stunde lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 190).

Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Dulcitan. Geht beim Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure auf 100° in Dulcitdichlorhydrin über.

Jodwasserstoffdulcit $C_6H_{14}O_6.HJ + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 172).

Grofse Krystalle. Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei 100°.

Dulcitamin $C_6H_{15}NO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorhydrine und Bromhydrine des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 197). — *Darstellung.* Man erhitzt sechs Stunden lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 10 Thln. alkoholischem Ammoniak auf 100°, verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Zur alkoholischen Lösung fügt man das doppelte Volumen Aether, wodurch salzsaures Dulcitamin gefällt wird.

Das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden. Es ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisiren schwer.

$C_6H_{15}NO_5.HCl$. Lange Nadeln; fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt nur schwer aus diesen Lösungen. — $(C_6H_{15}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Aether.

3. Isodulcit $C_6H_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Quercitrin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 362), Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN, *A.* 196, 323), Sophorin und Rutin (?) (P. FÖRSTER, *B.* 15, 215) mit verdünnter Schwefelsäure. — *Darstellung.* Man kocht Xanthorhamnin mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt vom Rhamnetin ab, sättigt das Filtrat mit $BaCO_3$ und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup. Ein Theil des Isodulcits krystallisirt aus. Die Mutterlauge wärmt man an und setzt allmählich heifsen absoluten Alkohol hinzu, so lange noch zusammenballende Flocken gefällt werden. Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (L., H.).

Grofse monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 8,07°$ (26,04 g gelöst in 100 ccm Wasser bei 17°). 100 Thle. Wasser lösen bei

18°	19°	21°	26°	30°	40°
56,67	57,11	60,78	66,17	69,97	108,85

Thle. Isodulcit. Löslich in absolutem Alkohol. 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden von 0,0524 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei 100° 1 H_2O und wandelt sich in amorphes Isodulcitan $C_6H_{12}O_5$ um, das beim Lösen in Wasser wieder in Isodulcit übergeht. Wird von Salpetersäure zu Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_9$ oxydirt.

Isodulcitnatrium $C_6H_{12}O_6.Na_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1186). — Krystallinisches Pulver. Eine alkoholische Isodulcitlösung giebt mit alkoholischem Bleizucker einen Niederschlag (L., H.).

4. Sorbit $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, *A. ch.* [4] 26, 376). — *Darstellung.* Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung überlassen und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im

verschlossenen Gefäfs scheidet es Krystalle aus. Der Sorbit ist kein Gährungsprodukt; er ist schon im ausgepressten Vogelbeersaft nachweisbar.

Krystalle. Schmilzt bei 100° und im wasserfreien Zustande bei 110—111°. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100°. Inaktiv. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.

5. Perseït. *Vorkommen.* In den Früchten und Blättern von Laurus persea L. (MUNTZ, MARCANO, *A. ch.* [6] 3, 279). — *Darstellung.* Die Früchte (auch die Samen) werden zerrieben, getrocknet und wiederholt mit Alkohol von 75—80%₀ ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge destillirt man ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt mit Bleiessig. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wird durch H_2S entbleit und zur Krystallisation verdunstet. Der auskrystallisirte Perseït wird abgepresst, erst aus Wasser und dann zweimal aus Alkohol (von 90°) umkrystallisirt.

Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 183,5—184°. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 14° — 6,3 g, bei 18° — 6,9, bei 35° — 19,3, bei 46,5° — 33, bei 74° — 44 g Perseït. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. Die wässerige Lösung ist optisch-inaktiv; eine vierprocentige, mit Borax gesättigte Lösung ist rechtsdrehend (= 0,55°). Verliert bei 250° Wasser ohne sich stark zu färben. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Verdünnte Mineralsäuren verändern den Perseït nicht; mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure; mit Salpeter-Schwefelsäure ein explosives Nitrat. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

V. Einfache und gemischte Aether.

Als Aether bezeichnet man die Verbindungen der Alkohole unter sich. $CH_3.OH + CH_3.OH = CH_3.O.CH_3 + H_2O$. Es sind also gewissermafsen Anhydride der Alkohole, doch gelingt es nur sehr schwer die Aether der einatomigen Alkohole, durch Erhitzen mit reinem Wasser, wieder in die Alkohole überzuführen. Dies erfolgt viel leichter unter Anwendung von Säuren (s. u.). Werden durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen die einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Die Aether der einatomigen Alkohole bilden sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Alkyljodiden (WILLIAMSON, *A.* 77, 38) oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (BEILSTEIN, *A.* 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit koncentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine kontinuirliche und verläuft nach den Gleichungen: 1. $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. Die gebildete Aetherschwefelsäure wird aber, in höherer Temperatur, von dem Alkohol zersetzt. 2. $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$. Aether und Wasser destilliren über, die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. (WILLIAMSON, *A. ch.* [3] 40, 98). Theoretisch könnte daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theil zu SO_2 reducirt würde. Hat man die Reaktion mit einem Alkohol (z. B. Aethylalkohol) begonnen und lässt später einen anderen Alkohol (z. B. Isoamylalkohol) zufliefsen, so destillirt erst Aethylisoamyläther über und später blos Isoamyläther. I. $C_2H_5.HSO_4 + C_5H_{11}.OH = C_2H_5.O.C_5H_{11} + H_2SO_4$. II. $2C_5H_{11}.OH + H_2SO_4 = C_5H_{11}.HSO_4 + H_2O + C_5H_{11}.OH = C_5H_{11}.O.C_5H_{11} + H_2O + H_2SO_4$.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt. Es existiren nur Aether von primären und sekundären Alkoholen.

Die einfachen und gemischten Aether sind Flüssigkeiten, leichter als Wasser und darin wenig oder gar nicht löslich. Sie sind von grofser Beständigkeit: Ammoniak, Alkalien und verdünnte Säuren, sowie P_2O_5 sind ohne Einwirkung. Ebenso PCl_5 in der Kälte. Natrium entwickelt keinen Wasserstoff, wenn die Aether rein, d. h. alkohol- und wasserfrei sind. Koncentrirte Schwefelsäure verbindet sich mit den Aethern zu Alkylschwefelsäuren. Schwefelsäureanhydrid bildet Schwefelsäure- und Isoäthionsäureester. Aether mit primären Radikalen werden von ein- oder zweiprocentiger Schwefelsäure bei 150° nicht angegriffen. Aether mit sekundären oder ungesättigten Radikalen zerfallen aber, bei gleicher Behandlung, in Alkohole (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Salpetersäure und Chromsäure wirken oxydirend und liefern dieselben Oxydationsprodukte, die aus den Alkoholen mit dem gleichen Alkyl entstehen. Chlor wirkt lebhaft ein unter Bildung von

Substitutionsprodukten. Bei 0° spaltet Jodwasserstoffgas die Aether in Alkohol und Jodid. Aus einem gemischten Aether tritt das kohlenstoffärmere Radikal als Jodid aus. $(C_3H_7)O(C_2H_5) + HJ = C_2H_5J + C_3H_7.OH$. Namentlich bei CH_3-haltigen Aethern erfolgt diese Reaktion leicht (SILVA, *B.* 8, 1352; 9, 852). Die Aether verbinden sich direkt mit einigen Metallchloriden.

A. Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methyläther $C_2H_6O = (CH_3)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Holzgeist mit Schwefelsäure (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 12; KANE, *A.* 19, 166) oder mit Borsäureanhydrid (EBELMEN, *A.* 57, 328). — *Darstellung.* 1,3 Thl. Holzgeist werden mit 2 Thln. koncentrirter H_2SO_4 auf 140° erhitzt. Man leitet das Gas in konc. H_2SO_4 (welche davon 600 Volume absorbirt) und tropft in die schwefelsaure Lösung das gleiche Volumen Wasser (ERLENMEYER, KRIECHBAUMER, *B.* 7, 699). *Darstellung im Grofsen:* TELLIER, *J.* 1877, 1157.

Gas. Siedet bei — 23,65° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Absolute Siedetemperatur: 129,6° (NADESCHDIN, *Ж.* 15, [2] 27). Spec. Gew. = 1,617 (gegen Luft). 1 Vol. Wasser löst bei 18° 37 Vol. Methyläther (D., P.). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 344,2 Cal., daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = 56,8 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 185). Verbindet sich mit Salzsäuregas zu der bei 2° siedenden Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ (FRIEDEL, *Bl.* 24, 160, 241). Verhalten gegen Chlor: REGNAULT, *A.* 34, 29.

Chlormethyläther $C_2H_5ClO = CH_2Cl.OCH_3$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Chlor mit überschüssigem Methyläther im diffusen Tageslicht (FRIEDEL, *Bl.* 28, 171).

Siedep.: 59,5° bei 759 mm. Zersetzt sich mit Wasser in HCl, Holzgeist und Trioxymethylen $(CH_2O)_3$. Ammoniak erzeugt Hexamethylenamin. Kaliumacetat liefert ein bei 117—118° siedendes Acetat $CH_2(OC_2H_3O)(OCH_3)$, das durch Wasser und Alkalien, wie der Chlormethyläther, zerlegt wird.

Dichlormethyläther $C_2H_4Cl_2O = (CH_2Cl)_2O$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Zusammenbringen von Methyläther mit Chlor im diffusen Tageslicht (REGNAULT, *A.* 34, 31).

Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,315 bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in HCl, Trioxymethylen und Ameisensäure (BUTLEROW, *Z.* 1865, 618).

Tetrachlormethyläther $C_2H_2Cl_4O = (CHCl_2)_2O$. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20° (REGNAULT).

Perchlormethyläther $C_2Cl_6O = (CCl_3)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrachlormethyläther mit Chlor an der Sonne (REGNAULT, *A.* 34, 33).

Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT) entspricht nur der halben Molekularformel. Es tritt also offenbar beim Destilliren eine Spaltung ein (etwa $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$) und erklärt sich daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

1. **Aethyläther** (Aether, Schwefeläther) $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$. *Bildung.* Der Aethyläther wurde zuerst von VAL. CORDUS (1540) aus Alkohol und Vitriolöl dargestellt (oleum vitrioli dulce). FROBENIUS nannte ihn (1730) Schwefeläther. VAL. ROSE zeigte, dass der Aether keinen Schwefel enthält. SAUSSURE (*Gilbert's Ann.* [1808] 29, 132; *A. ch.* [1] 89, 273) und besonders DUMAS und P. BOULLAY (*A. ch.* [2] 36, 294) ermittelten die Zusammensetzung des Aethers. BOULLAY (*Gilbert's Ann.* [1813] 44, 270) stellte Aether aus Alkohol mit Phosphorsäure und Arsensäure dar; DESFOSSES (*A. ch.* [2] 16, 72) benutzte dazu Fluorbor, MASSON (*A.* 31, 63) — $ZnCl_2$, KUHLMANN (*A.* 33, 97, 192) — $SnCl_4$ und andere Metallchloride. Beim Erhitzen von Alkohol mit trockenem Salmiak auf 260—400° (BERTHELOT, *A.* 83, 110). Aus alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat und Aethyljodid (WILLIAMSON, *A.* 77, 38; 81, 77). Aus Alkohol und HCl, HBr oder HJ bei 200 bis 240°; beim Erhitzen von Alkohol mit $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $CaCl_2$, $MgSO_4$ oder Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, *A. ch.* [3] 48, 385). $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$ und $C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + HCl$. Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verlieren. Beim Erhitzen der Alkohole mit HCl u. s. w., unter gewöhnlichem Druck, entstehen höchstens Spuren von Aether, während mit H_2SO_4 die Bildung von Aether eine

kontinuirliche ist. Es erklärt sich dies aus der Unbeständigkeit der Aetherschwefelsäuren einerseits und ihrer geringen Flüchtigkeit andererseits. Mit HCl(HBr, HJ) entstehen aber sehr beständige Chloride, die nur bei einer Temperatur (mit den Alkoholen) in Wechselwirkung treten, welche weit höher liegt als der Siedepunkt der Chloride. Aus Aethylbromid oder Aethyljodid und HgO (REYNOSO). Aus Aethyljodid und Natriumoxyd Na_2O bei 180° (GREENE, *Bl.* 29, 458). — *Darstellung.* Man mengt 9 Thle. koncentrirte H_2SO_4 mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfliefsen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130—140° gehalten werden muss. (Die gröfste Ausbeute an Aether wird erhalten, wenn das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol auf 140—145° erhitzt wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Ausbeute ab; bei 160° entweicht sehr viel SO_2 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243)]. Der überdestillirte Aether wird, zur Entfernung von SO_2, mit Kalkmilch geschüttelt und rektificirt. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung (LIEBEN [*A. Spl.* 7, 218] räth 20—30 Mal mit immer erneuten kleinen Mengen Wasser zu schütteln) und Destilliren über Natrium oder P_2O_5.

Ueber das bei der Aetherbereitung im Grofsen als Nebenprodukt gebildete „leichte Weinöl“ s. S. 154.

Siedep.: 34,97° (REGNAULT); spec. Gew. = 0,7360 bei 0°; = 0,7185 bei 17,5° (HAGER). Siedep.: 34,6° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,6950 bei 34,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Reiner Aether erstarrt bei — 129° krystallinisch und schmilzt bei — 117,4° (OLSZEWSKI, *M.* 5, 128). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,521$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Sein Dampf ist sehr schwer und fliefst noch leichter als Kohlensäuregas an den Wänden der Gefäfse herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei 17,5° lösen 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei 12° 2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen CS_2, so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in koncentrirter Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76.

Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydiren den Aether zu Essigsäure; mit Ozon entsteht Aethylsuperoxyd. Bei der Oxydation durch eine glühende Platinspirale entsteht aufserdem ein bei 51° schmelzender, in rhombischen Prismen krystallisirender Körper, der von NH_3 zersetzt wird unter Bildung von Sauerstoff, Formaldehyd und wenig Ameisensäure. Er zeigt einige Reaktionen des Wassersoffsuperoxyds (LEGLER, *A.* 217, 382). PCl_5 wirkt erst bei 180° ein. Mit koncentrirter H_2SO_4 verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Beim Einleiten von SO_3 in Aether entsteht zunächst Diäthylsulfat, welches durch das überschüssige Schwefelsäureanhydrid zum Theil weiter zerlegt wird in den Aethylester der Aethionsäure $C_2H_6S_2O_7$ und in wenig Methionsäurediäthylester $CH_2(SO_3.C_2H_5)_2$. Aether mit Wasser und einer kleinen Menge H_2SO_4 auf 150—180° erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Nach LIEBEN (*A.* 165, 136) findet Alkoholbildung aus Aether durch blosse Einwirkung von Wasser und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, jedoch äufserst langsam. Aether, bei 0° mit HJ gesättigt, giebt mit Leichtigkeit C_2H_5J (SILVA, *B.* 8, 903). Zerfällt beim Glühen mit Zinkstaub in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *M.* 1, 675).

Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit. Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloïde u. s. w.

Additionsprodukte des Aethers.

Hydrat $C_4H_{10}O + 2H_2O$. *Bildung.* Ensteht als fester Anflug beim Filtriren einer ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb — 3,5°.

Aetherbromid $C_4H_{10}O.Br_3$. Trocknes Brom verbindet sich, in der Kälte, mit Aether zu einem Oel, das unter 0° in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind $C_4H_{10}O.Br_3$; sie schmelzen bei 22°, zerfliefsen an der Luft und zersetzen sich beim Erhitzen mit Wasser auf 70—80° in HBr, $C_2H_5.Br$, Bromal und ein bei 175° siedendes, in Wasser unlösliches Oel $C_4H_5Br_3O_2$ (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

$BeCl_2.2C_4H_{10}O$. Grofse Prismen (ATTERBERG, *B.* 9, 856). — $HgBr_2.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). — $AlBr_3.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS). — $TlCl_3.C_4H_{10}O.HCl + H_2O$. — $2TlBr_3.3C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). — $TiCl_4.C_4H_{10}O$. Krystallinisch; Schmelzp.: 42—45°; Siedep.: 118—120°. Zerfällt rasch in $TiCl_3(OC_2H_5)$ (BEDSON, *A.* 180, 236). — $SnCl_4.C_4H_{10}O$ (KUHLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146). — $SnBr_4.C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.*

1861, 200). — $3PCl_5.2C_4H_{10}O$. Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen HCl und PCl_3 (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 13, 690). — $VdOCl_3.C_4H_{10}O$. Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter 20°. Wird durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). — $SbCl_5.C_4H_{10}O$. Schmelzp.: 66° (WILLIAMS, *B.* 9, 1135). — $SbBr_3.C_4H_{10}O$; — $SbBr_3.2C_4H_{10}O$ (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). — $BiBr_3.C_4H_{10}O + 2H_2O$. Sehr zerfliefsliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Aethylsuperoxyd $C_8H_{20}O_3 = (C_2H_5)_4O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Ozon in absoluten Aether (BERTHELOT, *Bl.* 36, 72).

Dicker Syrup, der bei — 40° nicht erstarrt. Destillirt beim Erhitzen theilweise über, zuletzt tritt aber eine heftige Explosion ein. Mit Wasser mischbar, zerfällt aber dabei in Alkohol und Wasserstoffsuperoxyd.

Substitutionsprodukte des Aethers (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; ABELJANZ, *A.* 164, 197; JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss mit Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt das Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:

$$\underset{2\ 3\ 4}{CHHH}.\underset{1\ 5}{CHH}.O.C_2H_5.$$

ω-Monochloräther (Aldehydäthylchlorid) $C_4H_9ClO = CH_3.CHCl.O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aether (LIEBEN). Bei der Einwirkung von (1 Mol.) PCl_5 auf Diäthylacetal oder Methyläthylacetal (BACHMANN, *A.* 218, 39). $CH_3.CH(OCH_3)(OC_2H_5) + PCl_5 = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + CH_3Cl + POCl_3$. Beim Sättigen eines Gemenges von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 226). $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_4Cl.OC_2H_5 + H_2O$.

Siedep.: 97—98°. Zerfällt mit koncentrirter H_2SO_4 in HCl, Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl und Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl, Aldehyd und Alkohol (LAATSCH, *A.* 218, 36). Ebenso wirken Alkohol und Alkalien. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in Aethylchlorid und eine bei 75—79° siedende, chlorhaltige Flüssigkeit (LAATSCH).

ωα-Dichloräther $C_4H_8Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aether (MALAGUTI, *A.* 32, 15; LIEBEN). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol (NATTERER, *M.* 5, 496). Beim Einleiten von HCl in erwärmtes Chloracetal (NATTERER). $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_4H_8Cl_2O + C_2H_5.OH$.

Siedep.: 140—145°; spec. Gew. = 1,174 bei 23°. Der Dampf von Dichloräther kann unzersetzt durch ein auf 200° erhitztes Rohr geleitet werden; beim Erhitzen von Dichloräther, im Rohr, auf 180° tritt aber Verkohlung ein unter Bildung von C_2H_5Cl (NATTERER, *M.* 5, 491). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen $BaCl_2$, Alkohol, organische Säuren u. s. w. Durch Ammoniak werden Alkohol, Choraldehyd und andere Körper gebildet (NATTERER). Zerfällt mit konc. H_2SO_4 in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd $CH_2Cl.CHO$. PCl_5 bildet C_2H_5Cl und $CH_2Cl.CHCl_2$ (?) (ABELJANZ). Mit PBr_3 entsteht Aethylbromid (LIEBEN, *A.* 146, 215). Mit Wasser auf 115—120° erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$, das durch fernere Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH).COH$ zerlegt wird. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ und beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zugeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsaures Silber bildet AgCl und $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)(O.C_2H_3O)$ (BAUER, *A.* 134, 176). Wird von Natrium nicht angegriffen, wohl aber von Eisen oder Zink. Dieses wirkt sehr lebhaft ein und erzeugt HCl, C_2H_5Cl, Aethylalkohol, Chloraldehyd C_2H_3ClO, Chloraldehydalkoholat $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$ (?) und das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (WISLICENUS, *A.* 226, 263). In Gegenwart von Wasser wirkt Zink ebenfalls sehr lebhaft auf Dichloräther ein und liefert: Alkohol, Acetaldehyd, Aethyläther und Chloracetaldehyd (WISLICENUS, *A.* 226, 272).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung von Aethylchloräther $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$ (Siedep.: 141°; spec. Gew. = 0,9735 bei 0°). Durch HJ entstehen aus diesem: C_2H_5J und sekundäres Butyljodid. Mit Natriumäthylat liefert der Aethylchloräther Butylenglykoldiäthyläther $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$ (Siedep.: 147°) (LIEBEN, *A.* 123, 130; 133, 287). PBr_3 erzeugt aus Aethylchloräther: C_2H_5Br, $C_2H_3(C_2H_5)ClBr$ und $C_2H_3(C_2H_5)Br_2$ (LIEBEN, *A.* 146, 220).

Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern $CH_2(C_2H_5)CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ (Siedep.: 131,4° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°) (LIEBEN, *A.* 178, 14). Dieser Körper zerfällt mit HJ in C_2H_5J und $C_6H_{13}J$, das sich aber nicht wie $CH_2(C_2H_5).CH.(C_2H_5)J$,

sondern wie $CH_3.CHJ.C_4H_9$ verhält (s. Hexylalkohol, S. 248). Dichloräther und Zinkmethyl geben Methylchloräther $CH_2Cl.CH(CH_3)OC_2H_5$ (Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,9842 bei 0°). PBr_3 erzeugt aus Methylchloräther: C_2H_5Br, $C_2H_3(CH_3)ClBr$ und $C_2H_3(CH_3)Br_2$ (LIEBEN, *A.* 146, 225).

Beim Behandeln von Dichloräther mit koncentrirter Kalilauge entstehen Alkohol und zwei isomere Produkte $C_4H_9ClO_2$, ein Körper $C_8H_{16}Cl_2O_3$ und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure (ABELJANZ, *A.* 164, 218).

α-$C_4H_9ClO_2$. Chloraldehyd-Alkoholat $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$. Siedet bei 93—95° und zerfällt beim Destilliren in H_2O und öliges, bei 163—165° siedendes $C_8H_{16}Cl_2O_3$ = $\begin{matrix}CH_2Cl.CH\\CH_2Cl.CH\end{matrix}>O\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$, welches durch koncentrirte H_2SO_4 in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Kondensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.

β-$C_4H_9ClO_2$. Oxychloräther $CH_2(OH)CHCl.O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aether (JACOBSEN, *B.* 4, 217). — Siedet bei 151—155° und ist keiner Kondensation fähig. Durch koncentrirte H_2SO_4 wird er in HCl, Alkohol und Glykolsäurealdehyd $CH_2(OH)$. CHO gespalten.

s-ω-**Dichloräther** s. salzsaurer Aldehyd $CH_3.CHCl.OCHCl.CH_3$.

$\omega\alpha_2$-**Trichloräther** $C_4H_7Cl_3O = CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt. Giebt mit Natriumalkoholat Dichloracetal $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, das durch koncentrirte H_2SO_4 in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird.

Trichloräther aus Dichloracetal und PCl_5, siedet bei 167—168° (KREY, *J.* 1876, 475).
Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämmtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

$\omega\alpha_3$-**Tetrachloräther** $C_4H_6Cl_4O = CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Monochloräther und Chlor, bei Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Beim Behandeln von Chloralalkoholat $CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$ mit PCl_5 (HENRY, *B.* 4, 101, 435; PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303).

Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 bei 15,2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, oder direkt mit koncentrirter H_2SO_4 in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther $CCl_2:CCl.OC_2H_5$. Schwefelwasserstoff, durch Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisirt $C_4H_6S_2O$ (Nadeln bei 120 bis 123° schmelzend), in den Laugen bleibt $C_4H_6Cl_2SO$ (Schuppen, bei 70—72° schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29).

Pentachloräther $C_4H_5Cl_5O$. 1. $\omega_2\alpha_3$-Pentachloräther $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$. Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, *B.* 11, 445). — Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 190—210°. Spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, *B.* 4, 217).

2. $\omega\alpha_3\alpha^1$-Pentachloräther $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol $CCl_3.CH(OH)OCH_2.CH_2Cl$ (HENRY, *B.* 7, 763). — Siedep.: 235; spec. Gew. = 1,577 bei 8°.

Hexachloräther $C_4H_4Cl_6O = CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$ entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf, mit HCl gesättigten, Dichloraldehyd (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1871, 508). Siedep.: 250°.

Oktochloräther $C_4H_2Cl_8O$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht (ROTH, *B.* 8, 1017). — Campherartig riechende Krystalle; sublimirbar.

Perchloräther $C_4Cl_{10}O = (C_2Cl_5)_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, *A.* 34, 27). Spec. Gew. = 1,900 bei 14,5° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 4). Zerfällt beim Sieden: $C_4Cl_{10}O = C_2Cl_6 + CCl_3.CO.Cl$. Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt: $C_4Cl_{10}O + 2K_2S = C_4Cl_6O$ (Chloroxäthose s. S. 300) $+ 4KCl + S_2$ (M.).
Verhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, *J.* 1855, 606.

ωα-**Dibromäther** $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Vinyläthyläther und Brom (WISLICENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Giebt mit Natriumalkoholat Monobromacetal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromäther $C_4H_6Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$ (?). *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und (vier Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671).

Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Aldehyd gebildet.

Oktobromäther $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$ (?). *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (sechzehn Atomen) Brom auf 100—210°, neben $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther (KESSEL, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst $C_4H_2Br_8O$ (Siedep.: 130—190°), dann $C_2H_2Br_4$ (Siedep.: 190—240°) und zuletzt $C_4Br_{10}O$ (Siedep.: 240—280°) über.

Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450—470 mm unzersetzt bei 132—135°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser: es entsteht dabei als einzige flüchtige Säure HBr.

Perbromäther $C_4Br_{10}O$. *Bildung.* S. Oktobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Liefert mit H_2O Tribromessigsäure.

Trichlordibromäther $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Trichlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446).

Flüssig, erstarrt in der Kälte zu grofsen Krystallen, die bei + 17° schmelzen.

α-Jodäthyläther (Aethyljodhydrin) $C_4H_9JO = CH_2J.CH_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Monoäthylglykoläther $OH.C_2H_4.OC_2H_5$ und PJ_3 (DEMOLE, B. 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodid mit Alkohol auf 70—75° (BAUMSTARK, *B.* 7, 1172). — Senfölartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154—155°.

s-ω-Diamidoäther $C_4H_{12}N_2O = (CH_3.CH.NH_2)_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ in absolutem Aether scheidet sich das sehr unbeständige Salz $C_4H_{12}N_2O.2HCl$ aus, welches sehr leicht HCl verliert (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 224).

2. **Methyläthyläther** $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyljodid und Natriumalkoholat oder C_2H_5J und $CH_3O.Na$ (WILLIAMSON, *A.* 81, 77). Bei der Einwirkung von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Methyljodid und Aethyljodid (WÜRTZ, *J.* 1856, 563). Entsteht, neben $(CH_3)_2O$ und $(C_2H_5)_2O$, beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Methylalkohol und Aethylalkohol mit Vitriolöl auf 140° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244).

Siedep.: 11°. Absolute Siedetemperatur: 167,7° (NADESCHDIN, *Ж.* 15 [2] 27).

Methyl-ω-Chloräthyläther (Aldehyd-Methylchlorid) $C_3H_7ClO = CH_3O.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein stark abgekühltes Gemenge von 1 Vol. Aldehyd und 1½ Vol. Methylalkohol (RÜBENCAMP, *A.* 225, 269).

Flüssig; raucht an der Luft. Siedep.: 72—75°. Spec. Gew. = 0,996 bei 17°.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Propyläther $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$. 1. Normalpropyläther. *Bildung.* Aus Propyljodid und Kaliumpropylat (CHANCEL, *A.* 151, 304). Aus Propyljodid und Ag_2O oder HgO (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Beim Erhitzen von Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243).

Flüssig. Siedep.: 90,7° (i. D.); spec. Gew. = 0,7443 bei 21,2°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 163.

2. Isopropyläther. *Bildung.* Aus Isopropyljodid und Silberoxyd (ERLENMEYER, *A.* 126, 306). — Siedep.: 68,5—69° (i. D.); spec. Gew. = 0,7247 bei 20,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 164.

Methylpropyläther $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$. Siedep.: 49—52° (CHANCEL, *A.* 151, 305).

Methyldibrompropyläther (Methyldibromhydrin) $C_4H_8Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther und Brom (HENRY, *B.* 5, 455).

Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über festem Natron in HBr und Methylbromallyläther $C_2H_2Br.CH_2O.CH_3$.

Methylchlorjodpropyläther (Methylchlorjodhydrin) $C_4H_8ClJO = C_2H_3ClJ.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methylallyläther und Chlorjod (SILVA, *B.* 8, 1469).

Siedep.: 195—196°.

Aethylpropyläther $C_5H_{12}O = C_2H_5.O.C_3H_7$. Entsteht, neben $(C_2H_5)_2O$, beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethylalkohol und Propylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 245).

Siedep.: 63—64° bei 748 mm (BRÜHL, *A.* 200, 177). Kritische Temperatur: 233,4° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

Aethylisopropyläther $C_3H_7.O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Isopropyljodid, 2 Vol. Triäthylamin und 4 Vol. absoluten Alkohols auf 150° (REBOUL, *J.* 1881, 409). — Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,7447 bei 0° (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 374). Siedep.: 47—48° (REBOUL). Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW).

Aethylchlorisopropyläther (Chloräthylin des Propylenglykols) $C_5H_{11}ClO = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkmethyl s. S. 296.

Aethyldibrompropyläther (Aethyldibromhydrin) $C_5H_{10}Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylallyläther und Brom (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). Siedep.: 193—195°.

Aethylchlorbrompropyläther (Aethylchlorbromhydrin) $C_5H_{10}ClBrO = C_3H_5ClBr.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Aethylbromid bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238). — Siedep.: 186—188°.

4. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

Butyläther $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$. 1. Normaler. Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,784 bei 0°; = 0,7685 bei 20°; = 0,7555 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 110).

2. Isobutyläther. *Bildung.* Aus Isobutyljodid und Kaliumisobutylat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 153). Entsteht nicht beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit H_2SO_4 auf 120—135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 100—104°.

3. Sekundärer $[CH(CH_3)(C_2H_5)]_2O$ entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkäthyl (KESSEL, *A.* 175, 50).

Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°. Giebt, mit koncentrirter HJ auf 130° erhitzt, sekundäres C_4H_9J.

Aethylbutyläther $C_6H_{14}O = C_4H_9.O.C_2H_5$. 1. Aethylnormalbutyläther. Siedep.: 91,7° bei 742,7 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0°; = 0,7522 bei 20°; = 0,7367 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 167).

2. Aethylisobutyläther. Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isobutylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246). Siedep.: 78—80°; spec. Gew. = 0,7507 (WÜRTZ, *A.* 93, 117).

3. Aethylpseudobutyläther. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Pseudobutylbromid, 1½ Vol. Triäthylamin und 2½ Vol. absoluten Alkohols auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 409). — Siedep.: 68—69°.

Aethylchlorbutyläther (Aethylchloräther, Chloräthylin des Butylenglykols) $C_6H_{13}ClO = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl s. S. 295.

5. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Amyläther $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$. 1. Isoamyläther. Entsteht nicht beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit H_2SO_4 (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244).

Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,7994 bei 0° (WÜRTZ, *J.* 1856, 564).

2. Pentyläther. *Bildung.* Aus dem Jodid des Methylisopropylcarbinols und Ag_2O (WÜRTZ, *A.* 129, 366).

Siedep.: 163°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180—200° in Amylen und Amylenhydrat (Methylisopropylcarbinol).

Methylisoamyläther $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 92° (WILLIAMSON, *A.* 81, 80).

Aethylamyläther $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$. 1. Aethylisoamyläther (WILLIAMSON, *A.* 81, 82). Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isoamylalkohol (GUTHRIE, *A.* 105, 37; NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246).

Siedep.: 112°; spec. Gew. = 0,764 bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439; GUTHRIE, *A.* 105, 37).

2. Aethylpentyläther. *Bildung.* Aus Methylisopropylcarbinol $C_5H_{11}.O.C_2H_5$ (REBOUL, TRUCHOT, *Z.* 1867, 439).

Siedep.: 102—103° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21°.

Propylisoamyläther $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$. Siedep.: 125—130° (CHANCEL, *A.* 151, 305).

6. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$.

Sekundärhexyläther $C_{12}H_{26}O = (C_6H_{13})_2O$. *Bildung.* Aus sekundärem $C_6H_{13}J$ (aus Mannit) und Ag_2O (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 521). — Siedep.: 203,5—208,5°.

Aethylhexyläther $C_8H_{18}O = C_6H_{13}.O.C_2H_5$. 1. Normaler. Siedep.: 134—137° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139).

2. Aus sekundärem $C_6H_{13}Cl$ (aus Petroleum) und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 241; SCHORLEMMER, *Z.* 1866, 606).

Siedep.: 132—133°; spec. Gew. = 0,776 bei 13°.

3. $CH_2(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 178, 14). — Siedep.: 131,1° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°; = 0,7702 bei 20°; = 0,7574 bei 40°.

7. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$.

Methylheptyläther $C_8H_{18}O = C_7H_{15}.O.CH_3$. *Bildung.* Aus Methyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 510).

Siedep.: 160,5—161°; spec. Gew. = 0,830 bei 16,5°.

Aethylheptyläther $C_9H_{20}O = C_7H_{15}.O.C_2H_5$. 1. Normaler aus Heptyljodid (CROSS, *A.* 189, 5).

Siedep.: 165° bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,790 bei 16°.

2. *Bildung.* Aus Aethyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 509). — Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,791 bei 16°.

Isoamylheptyläther $C_{12}H_{26}O = C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, *J.* 1853, 510).

Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 0,608 bei 20°.

8. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$.

Normaloktyläther $C_{16}H_{34}O = (C_8H_{17})_2O$. *Bildung.* Aus (Heracleum-)Oktylalkohol (MÖSLINGER, *A.* 185, 56). — Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,8050 bei 17°.

Aethyloktyläther $C_{10}H_{22}O = C_8H_{17}.O.C_2H_5$. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 0,794 bei 17° (MÖSLINGER, *A.* 185, 57).

9. Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$.

Cetyläther $C_{32}H_{66}O = (C_{16}H_{33})_2O$. Blätter. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 300° (FRIDAU, *A.* 83, 22).

Aethylcetyläther $C_{18}H_{38}O = C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$. Blätter. Schmelzp.: 20° (BECKER, *A.* 102, 220).

Isoamylcetyläther $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 30° (BECKER).

2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

1. Derivate des Vinylalkohols $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$.

Methyldichlorvinyläther $C_3H_4Cl_2O = CH_3O.CH:CCl_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Trichloräthylen mit Natriummethylat (DENARO, *G.* 14, 117).

Flüssig. Siedep.: 109—110°; spec. Gew. = 1,2934 bei 0°; = 1,1574 bei 100°. Zersetzt sich an der Luft. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 in Holzgeist und Dichloracetaldehyd.

Vinyläthyläther $C_4H_8O = C_2H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Monochloracetal $C_2H_3Cl(OC_2H_5)_2$ und Natrium (WISLICENUS, *A.* 192, 106).

Siedep.: 35,5°. In Wasser wenig löslich. Spec. Gew. = 0,7625 bei 14,5° 17,5°. Verbindet sich heftig mit Chlor zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr geringer Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure spaltet lebhaft in Aldehyd und Alkohol. $C_2H_3.OC_2H_5 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_6O$.

Chlorvinyläthyläther $C_4H_7ClO = CH_2:CCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ (S. 173) und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, *Z.* 1871, 128).

Siedep.: 122—123°; spec. Gew. = 1,02 bei 22°.

Dichlorvinyläthyläther $C_4H_6Cl_2O = CHCl:CCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloräthylenchlorid $CH_2Cl.CHCl_2$ und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 112). Aus Trichloräthylen C_2HCl_3 und alkoholischem Kali (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 81).

Siedep.: 128,2° (kor.); spec. Gew. = 1,08 bei 10°. Liefert mit überschüssigem Wasser auf 180° erhitzt: HCl, C_2H_5Cl und Glykolsäure. Mit Natriumalkoholat wird äthoxylessigsaures Natrium gebildet.

Trichlorvinyläthyläther (Trichloräthoxyläthylen) $C_4H_5Cl_3O = CCl_2$: $CCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100—120° (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl(OC_2H_5)$ (S. 296) und alkoholischem Kali (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1872, 303).

Siedep.: 154,8° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3725 bei 0°; = 1,2354 bei 99,9° (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthoxylglyoxylsaures Natrium über (GEUTHER, BROCKHOFF). Verbindet sich direkt mit Chlor oder Brom (BUSCH, *B.* 11, 446).

Der entsprechende Methyläther $C_2Cl_3.OCH_3$ absorbirt an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1839).

Perchlorvinyläther (Chloroxäthose) $C_4Cl_6O = (CCl_2:CCl)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von 16 Thln. Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$ mit einer Lösung von 50 Thln. K_2S in 200 Thln. Weingeist (95%) (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 19).

Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Verbindet sich mit Chlor, an der Sonne, zu Perchloräther und ebenso mit Brom. Das Bromid $C_4Cl_6Br_4O$ schmilzt bei 96° (M.).

2. Derivate des Allylalkohols C_3H_6O.

Allyläther $C_6H_{10}O = (C_3H_5)_2O$. *Bildung.* Aus Allyljodid und Natriumallylalkoholat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290). Aus Allyljodid und HgO (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 291).

Siedep.: 82° (C., H.); 85—87° (B., L.). Siedep.: 94,3° (i. D.); spec. Gew. = 0,8046 bei 18°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 146.

Metaceton $C_6H_{10}O$ ist vielleicht identisch mit Allyläther. Es entsteht bei der Destillation von (1 Thl.) Zucker (Stärke oder Gummi) mit (3 Thln.) CaO (FRÉMY, *A.* 15, 278; GOTTLIEB, *A.* 52, 127).

Siedep.: 84°. In Wasser unlöslich. Wird von Chromsäure zu Essig- und Propionsäure oxydirt. Mit P_2O_5 entsteht Phoron $C_9H_{14}O$ (?) (LIÈS-BODART, *J.* 1856, 455). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird durch HJ, Na, Br verharzt (BENEDIKT, *A.* 162, 303).

β-Bromallyläther $C_6H_8Br_2O = (CHBr:CH.CH_2)_2O$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von festem Kali auf β-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Flüssig. Siedep.: 212—215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

Methylallyläther $C_4H_8O = CH_3.O.C_3H_5$. Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,77 bei 11° (HENRY, *B.* 5, 455). Verbindet sich mit Brom zu Methyldibromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2.OCH_3$ (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195—196° siedendes Methylchlorjodhydrin $C_3H_5ClJ.OCH_3$ (SILVA, *B.* 8, 1469).

Methyl-α-Bromallyläther $C_4H_7BrO = CH_2:CBr.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Methyldibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom S. 297) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, *B.* 5, 455).

Siedep.: 115—116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

Aethylallyläther $C_5H_{10}O = C_2H_5.O.C_3H_5$. Siedep,: 62,5° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292); 64° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290); 66—67° bei 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). Kritische Temperatur: 245° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (OPPENHEIM, *Z.* 1866, 573). Koncentrirte Jodwasserstoffsäure spaltet in C_3H_5J und C_2H_5J. Zerfällt beim Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure zum gröfsten Theil in Weingeist und Allylalkohol (ELTEKOW). Verbindet sich mit Chlor zu Aethyldichlorhydrin $C_3H_5Cl_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 165°) und mit Brom zu Aethyldibromhydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 193—195°). Das Letztere wird durch Natriumamalgam wieder in Aethylallyläther übergeführt (MARKOWNIKOW, *Z.* 1865, 554). Mit HClO entsteht Aethylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OH).OC_2H_5$ (Siedep.: 230° HENRY, *J.* 1872, 331).

Aethylchlorallyläther C_5H_9ClO. 1. ω-Derivat $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$ = Akroleïnäthylchlorid s. Akroleïn.

2. α-Derivat $CH_2:CCl.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). Aus Aethyldichlorhydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther s. oben) und Kali (HENRY, *B.* 5, 189).

Siedep.: 110°; spec. Gew. = 1,011 bei 0°, = 0,995 bei 21,5°.

3. β-Derivat $CHCl:CH.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324).

Siedep.: 120—125°; spec. Gew. = 1,021 bei 0°, = 0,994 bei 25°. Verbindet sich mit Brom zu $C_3H_4ClBr_2.OC_2H_5$ (Siedep.: 220°).

β-Aethylbromallyläther $C_5H_9BrO = CH_2:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyldibromhydrin und Natron (HENRY, *B.* 5, 188).

Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

Aethyldibromallyläther $C_5H_8Br_2O = CHBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Propargyläthyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 234).

Aethyltrijodallyläther $C_5H_7J_3O = CJ_2:CJ.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylpropargyläthersilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Oel.

Aethyldibromjodallyläther $C_5H_7Br_2JO = CJBr:CBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 286). — Gelbes Oel.

Allylisoamyläther $C_8H_{16}O = C_5H_{11}O.C_3H_5$. Siedep.: 120° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292).

3. Derivate der Alkohole C_4H_8O.

Methylisocrotyläther $C_5H_{10}O = (CH_3)_2.C:CH.OCH_3$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen C_4H_7Br und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 705; *Ж.* 9, 163).

Siedep.: 70—74°. Zerfällt mit einprocentiger Schwefelsäure bei 140° in Holzgeist und Isobutyraldehyd.

Aethylisocrotyläther $C_6H_{12}O = (CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromisobutylen und $C_2H_5O.Na$ bei 150° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). Aus Isocrotylchlorid $(CH_3)_2:C:CHCl$ und $C_2H_5O.Na$ (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 495).

Siedep.: 92—94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem $C_6H_{12}O.Br_2$. Zerfällt beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure in Isobutyraldehyd und Weingeist (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

Aethylisopropenylcarbinoläther $C_6H_{12}O = CH_2:C(CH_3).CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Isobutenylchlorid $CH_2:C(CH_3).CH_2Cl$ und alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 505). — Flüssig. Siedep.: 78—85°.

4. Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O$.

Aether des Valerylenhydrates (?) $C_{10}H_{18}O = (C_5H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Valerylen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht, neben Trivalerylen $C_{15}H_{24}$, eine bei 175—177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit $C_{10}H_{18}O$ (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

Aethylvaleryläther $C_7H_{14}O = (CH_3)C(C_2H_5):CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylen $(CH_3).C(C_2H_5):CHBr$ und alkoholischem Kali bei 150° (ELTEKOW, *Ж.* 9, 173; *B.* 10, 706).

Siedep.: 111—114°. Geht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130 bis 140° in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthylessigsäure über.

Aethylbromvaleryläther $C_7H_{13}BrO = C_5H_8Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromamylenbromid $C_5H_9Br_3$ und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 133, 84).

Siedep.: 177—180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150—160° entsteht Aethylpentinyläther $C_5H_7.OC_2H_5$.

5. Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O$.

1. **Diallyläther** $C_{12}H_{22}O = (C_6H_{11})_2O$. *Bildung.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid ($C_6H_{10}.HJ$, $C_6H_{10}.2HJ$) und Ag_2O (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 175). — Siedep.: 180°.

2. **Hexenyläther** $(C_6H_{11})_2O$. *Bildung.* Aus Hexenyljodid $C_6H_{11}J$ und HgO; aus Natriumhexenylat $C_6H_{11}O.Na$ und Hexenyljodid (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 58). — Nach Rettig riechendes Oel. Siedep.: 116—118°. Unlöslich in Wasser.

6. Derivat der Alkohole $C_9H_{18}O$.

Methyl-Dimethylisopropylallylcarbinoläther $C_{10}H_{20}O = C_9H_{17}O.CH_3$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des Dimethylisopropylallylcarbinols und CH_3J (KONONOWICZ, *J. pr.* [2] 30, 400).

Flüssig. Siedep.: 169—172°; spec. Gew. = 0,8027 bei 21,6°/4°. Molekularbrechungsvermögen $P \cdot \frac{n_\alpha - 1}{d} = 81,55$. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Isobuttersäure. Mit $KMnO_4$ entstehen Essigsäure, Isobuttersäure, Oxalsäure und Methoxylvaleriansäure $CH_3O.C_4H_8.CO_2H$.

3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

1. Derivate des Propargylalkohols C_3H_4O.

Methylpropargyläther $C_4H_6O = C_3H_3.OCH_3$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$, Holzgeist und Aetzkali (LIEBERMANN, *A.* 135, 287). Durch Kochen von $C_3H_5Br_2.OCH_3$ (aus Methylallyläther und Brom) mit alkoholischem Kali (HENRY, *B.* 5, 455).

Siedep.: 61—62°; spec. Gew. = 0,83 bei 12,5°. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. ClOH (HENRY, *J.* 1881, 513). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelben, gallertartigen Niederschlag $C_3H_2Ag.OCH_3$, aus dem durch Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium

Methyljodpropargyläther $C_4H_5JO = C_3H_2J.OCH_3$ entsteht. Dieser bildet Nadeln, die bis gegen + 12° fest bleiben (LIEBERMANN).

Aethylpropargyläther $C_5H_8O = C_3H_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ oder Brompropylenbromid $C_3H_5Br.Br_2$ (LIEBERMANN, *A.* 135, 278), Trichlorhydrin (BAEYER, *A.* 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromhydrin $C_3H_5ClBr_2$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 372), Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ oder Allylendibromid $C_3H_4.Br_2$ (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 230) mit alkoholischem Kali. — *Darstellung.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel Alkohol, dass dieser zur Lösung des Kalis, in der Siedehitze, eben hinreicht. Hierauf wird destillirt und der zuerst übergehende Alkohol mit $AgNO_3$ gefällt. Den Silberniederschlag übergiefst man mit NH_3, wäscht mit H_2O und destillirt ihn mit verdünnter H_2SO_4 (L., K.). — Aethyldibromhydrin $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzkali gekocht (HENRY, *B.* 5, 274). Besser ist es, Aethylbromallyläther $C_2H_5O.C_3H_4Br$ mit alkoholischem Kali zu behandeln (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.); 81—85° (HENRY); spec. Gew. = 0,83 bei 7° (HENRY). Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol, Zerfällt leicht beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 140° in Weingeist und Propargylalkohol (ELTEKOW, *B.* 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu Aethyldibromallyläther $C_3H_3Br_2.OC_2H_5$, welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wieder in $C_3H_3O.C_2H_5$ übergeht.

Salze: LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 237. — $(C_3H_2Ag.OC_2H_5)_2.AgNO_3$. *Darstellung.* Eine koncentrirte $AgNO_3$-Lösung wird tropfenweise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallflitter. Löslich in sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung $C_3H_2AgO.C_2H_5$ über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von AgCl wird durch Aethylpropargyläther ein weifser, käsiger Niederschlag $(C_3H_2AgO.C_2H_5)_2.AgCl$ gefällt, dem durch NH_3 alles AgCl entzogen werden kann. — $(C_3H_2O.C_2H_5)_2.Cu_2$. Amorpher, gelber Niederschlag.

Die amorphe Silberverbindung $C_3H_2Ag.OC_2H_5$ giebt, beim Behandeln mit einer Lösung von Jod in KJ, den bei niederer Temperatur krystallisirenden **Aethyljodpropargyläther** $C_3H_2J.OC_2H_5$. Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliger **Aethyltrijodallyläther** $C_3H_2J_3.OC_2H_5$ (LIEBERMANN, *A.* 135, 284).

Propargylisoamyläther $C_8H_{14}O = C_3H_3.OC_5H_{11}$. Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,84 bei 12,8° (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

2. Derivat des Pentinylalkohols C_5H_8O.

Aethylpentinyläther $C_7H_{12}O = C_5H_7O.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Aethylbromvaleryläther $C_5H_8Br.OC_2H_5$ (S. 301) mit alkoholischem Kali bei 150—160° (REBOUL, *A.* 133, 86).

Flüssig. Siedep.: 125—130°. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und Haloïdsäuren.

3. Derivate des Diallylcarbinols $C_7H_{12}O$.

Methyläther $C_8H_{14}O = C_7H_{11}.O.CH_3$. Siedep.: 135—136° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 bei 0°; = 0,8096 bei 20°/0°. Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu β-Methoxylglutarsäure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ oxydirt (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 270; *Ж.* 11, 395).

Aethyläther $C_9H_{16}O = C_7H_{11}.O.C_2H_5$. Siedep.: 143—144° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 bei 0°; = 0,8023 bei 20°/0° (RIABININ). Nimmt direkt vier Atome Brom auf.

B. Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

In den zweiatomigen Alkoholen $C_nH_{2n}(OH)_2$ kann der Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen in derselben Weise durch Alkoholradikale vertreten werden, wie der Wasserstoff des Hydroxyls in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Man löst zunächst Natrium in dem Alkohol $C_nH_{2n+2}O_2$ auf und setzt dann das Alkyljodid hinzu. Je nachdem man ein oder zwei Atome Natrium in 1 Mol. $C_nH_{2n}(OH)_2$ aufgelöst hat, erhält man einen Mono- oder Dialkyläther.

$OH.C_2H_4.OH + Na + C_2H_5J = OH.C_2H_4.ONa + C_2H_5J + H = OH.C_2H_4.OC_2H_5 + NaJ + H.$
$OH.C_2H_4.OH + Na_2 + 2C_2H_5J = C_2H_4(ONa)_2 + 2C_2H_5J + H_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2 + 2NaJ + H_2.$

Die Bildung der einfachen Aether $C_nH_{2n}O$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n}(OH)_2$ erfolgt aber auf eine besondere Weise. Diese Aether (Alkylenoxyde) leiten sich von den Glykolen $C_nH_{2n+2}O_2$ durch Elimination von H_2O ab. Eine direkte Wasserentziehung gelingt hier aber so wenig, wie bei der Bildung der Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$. Aus Glykol $C_2H_6O_2$ und $ZnCl_2$ entsteht nicht Aethylenoxyd, sondern der isomere Aldehyd $CH_3.CHO$. Man erhält die Alkylenoxyde beim Zerlegen der Haloïdester der Glykole (halogensubstituirte Alkohole) mit wässerigen Alkalien. $OH.C_nH_{2n}.Cl = C_nH_{2n}.O + HCl$. Nicht nur die einfach-salzsauren Glykolester werden in dieser Weise gespalten, sondern auch die gemischten Haloïdäther, wie z. B. das Chloracetin. $C_2H_4(OC_2H_3O).Cl + 2KOH = C_2H_4.O + KCl + K.C_2H_3O_2 + H_2O$.

Die Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) und mit Säuren zu Estern der Glykole. Diejenigen Alkylenoxyde, welche ein tertiär (dreimal an Kohlenstoff) gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, z. B. $(CH_3)_2.\overline{CH.C}(CH_3)_2$ (mit —O— zwischen CH und C), verbinden sich besonders leicht, schon in der Kälte, mit Wasser. Durch Natriumamalgam und Wasser gehen sie in Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ über. $C_2H_4.O + H_2 = C_2H_6O$.

Die Alkylenoxyde differiren in der Zusammensetzung von den Glykolen um ein Mol. Wasser. Es können aber auch mehrere Moleküle Glykole zusammen nur 1 H_2O verlieren, und dann entstehen Polyglykole: $2C_2H_4(OH)_2 - H_2O = C_4H_{10}O_3$ (Diäthylenglykol). — $3C_2H_4(OH)_2 - 2H_2O = C_6H_{14}O_4$ (Triäthylenglykol) . . . .

Ueber Bildung und Darstellung dieser Polyglykole s. S. 269.

1. Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Monäthyläther $C_4H_{10}O_2 = OH.CH_2.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumglykol und C_2H_5J (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 429).

Siedep.: 134° bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei 13° (DEMOLE, *B.* 9, 745).

Gechlorter Aethylglykoläther $OH.CH_2.CHCl.OC_2H_5$ = Oxychloräther S. 296.

Diäthyläther $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 123,5° bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7993 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 431).

Aethylenoxyd $C_2H_4.O = \begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin $C_2H_4(OH).Cl$ und Kalilauge (WÜRTZ, *A.* 110, 125; *A. ch.* [3] 69, 317); beim Destilliren des Chlorhydrins über PbO oder ZnO entsteht nur Aldehyd (KASCHIRSKY, *B.* 10, 1104). Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach der Gleichung: $2C_2H_4.Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_3Br$ (WÜRTZ). Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei 130° Aethylenoxyd, Glykol und wenig Diäthylenglykol (SCHEITZ, *Z.* 1868, 379). $C_2H_4.(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4.O + C_2H_4(OH)_2 + NaCl$. Aus Aethylenjodid und Silberoxyd bei 150°; aus Aethylenbromid und Silberoxyd bei 250°; aus Aethylenbromid oder Aethylenchlorobromid und Na_2O bei 180° (GREENE, *J.* 1877, 522). — *Darstellung.* Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.: 170—185°) wird bei 100° mit HCl-Gas gesättigt und das bei 110—150° übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem gekühlten Kolben zerlegt (DEMOLE, *A.* 173, 125).

Flüssig. Siedep.: 13,5° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0°. Verbrennungs- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 374. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschüssigem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der

Polyäthylenglykole gebildet. Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia. $2C_2H_4.O + MgCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(HO)_2$. Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Lösungen gefällt. Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd in Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. Mit PCl_5 entsteht Aethylenchlorid (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355) Mit NH_3 vereinigt sich Aethylenoxyd zu Amidoalkohol u. s. w. Beim Erwärmen von $C_2H_4.O$ mit einer Lösung von Natriumdisulfit auf 100° entsteht isäthionsaures Natrium. Beim Erhitzen von Aldehyd mit $C_2H_4.O$, im Rohr, wird der Aldehyd verharzt (WÜRTZ, *A.* 120, 329).

Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei 0° stehen gelassen, bilden Bromhydrin $C_2H_4(OH)Br$, Aethylenbromid u. a. Körper (DEMOLE, *B.* 9, 47). Lässt man aber zwei Mol. $C_2H_4.O$ mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren grofse rubinrothe oder kleine orangegelbe Prismen $(C_2H_4.O)_2.Br_2$, die bei 65° schmelzen und bei 95° nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch H_2S oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 321), unter Bildung von Dioxyäthylen.

Dioxyäthylen $C_4H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2.O.CH_2 \\ \dot{C}H_2.O.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd). *Bildung.* Aus dem Bromid des Aethylenoxyds $C_4H_8O_2.Br_2$ und Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 323).

Flüssig; erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei + 9°. Siedep.: 102°; spec. Gew. = 1,0482 bei 0°. Dampfdichte = 2,99 (ber. = 3,05). Indifferent. Verbindet sich nicht mit NH_3. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 120° entstehen Spuren einer essigsauren Verbindung.

Denselben Körper scheint LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethylenbromid bei 160° erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt zu 95° an.

Ein **polymeres Aethylenoxyd** $(C_2H_4.O)_x$ entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Aetzkalis (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, die bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lösung wird davon nicht reducirt.

Chloräthylenoxyd C_2H_3ClO. *Bildung.* Bei 20stündigem Erhitzen von Acetylenchlorojodid mit 40—50 Vol. Wasser auf 200—220° (SABANEJEW, *A.* 216, 268). $CHCl:CHJ + H_2O = C_2H_3ClO + HJ$.

Flüssig. Siedep.: 70—80°. Schwer löslich in Wasser. Reducirt nicht kalte, ammoniakalische Silberlösung.

Bromäthylenoxyd C_2H_3BrO. *Bildung.* Aus gebromtem Glykolbromhydrin $CHBr_2.CH_2.OH$ und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* 9, 51).

Flüssig. Siedep.: 89—92°. Löst sich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzersetzt siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung von Essigsäure, zerlegt wurde.

2. Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

Chlorpropylenglykol-Aethyläther (Aethylchlorhydrin) $C_5H_{11}ClO_2 = C_2H_5O.CH(OH).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und absolutem Alkohol bei 180°; aus Aethylglycidäther $C_3H_5O_2.C_2H_5$ und rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 5, 449).

Siedep.: 183—185°; spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: 188° (R.). Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther $C_3H_5O_2.C_2H_5$ übergeführt.

Chlortrimethylenglykol-Diäthyläther (Diäthylchlorhydrin) $C_7H_{15}ClO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHCl.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Diäthylin und PCl_5 (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237).

Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,005 bei 17°. Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin $C_3H_5O_3.(C_2H_5)_3$ übergeführt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akroleïn und 2 Vol. absolutem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht $C_7H_{15}ClO_2$ aus. Spec. Gew. = 1,03 bei 10,5°. Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Identisch mit Diäthylchlorhydrin (?).

Chlorpropylenglykol-Isoamyläther (Isoamylchlorhydrin) $C_8H_{17}ClO_2 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH)CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Fuselöl bei 220°;

durch Schütteln von Isoamylglycidäther $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 234). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,0 bei 20°.

Bromtrimethylenglykoldiäthyläther (Diäthylbromhydrin) $C_7H_{15}BrO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHBr.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Diäthylin und PBr_5 (HENRY, *B.* 4, 704).
Siedep.: 195—205°; spec. Gew. 1,258 bei 8°.

Propylenoxyde C_3H_6O. 1. Gewöhnliches $CH_3.\overset{-O-}{CH.CH_2}$. *Bildung.* Aus Propylenchlorhydrin und wässerigem Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255).

Siedep.: 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°. Mit Alkohol und Aether mischbar. Löst sich in dem dreifachen Volumen kalten Wassers, ohne sich damit zu verbinden. Erst beim Erwärmen erfolgt Bildung von Propylenglykol (ELTEKOW, *Ж.* 14, 394). Beim Erhitzen mit $MgCl_2$-Lösung wird Magnesia gefällt. Geht mit H_2O und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über (LINNEMANN, *A.* 140, 178).

Linksdrehendes Propylenoxyd: LE BEL, *J.* 1881, 512.

Epichlorhydrin (salzsaures Glycid, Chlorpropylenoxyd) $C_3H_5ClO = \overset{-O-}{CH_2.CH}.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin und PCl_5 oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 299). Beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221) oder Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — *Darstellung.* Man fügt zu 550 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt sich, doch darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.* [2] 12, 160). Bei dieser Reaktion wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in Glycerin übergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557).

Flüssig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm; spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633 bei 50° (DARMSTÄDTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (kor.); spec. Gew. = 1,20313 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 207. Siedep.: 115,8—115,9° bei 758 mm; spec. Gew. = 1,0593 bei 115,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 99). Unlöslich in Wasser.

Bei 36stündigem Erhitzen mit 1/2 Vol. Wasser auf 100° entsteht Chlorhydrin, neben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit rauchender Salzsäure zu α-Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr, und mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äufserster Heftigkeit vor sich. SILVA (*J.* 1881, 511) beobachtete bei der Einwirkung von HJ auf Epichlorhydrin die Bildung von Normalpropylchlorid und etwas Propyljodid. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 100° entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL). Mit Essigsäureanhydrid bildet sich bei 180° Diacetochlorhydrin und mit Silberacetat: Diacetin. Epichlorhydrin und Acetylchlorid verbinden sich bei 100° zu Acetodichlorhydrin. Daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Mit koncentrirter Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure. Beim Kochen mit Natriumdisulfitlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche durch weiteres Behandeln mit Natriumsulfit in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycitdichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O_2$ (CARIUS, *A.* 134, 73). — Mit Brom entstehen bei 100° Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$ und Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO(?). PCl_5 erzeugt Trichlorhydrin, PBr_5 giebt Chlordibromhydrin. — Gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf 180° erhitzt, bilden Dichlorhydrin, Diäthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei 220° Isoamylchlorhydrin und wenig Dichlorhydrin. Epichlorhydrin und Aethylbromid erzeugen bei 200° Chlorbromäthylin $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$. — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in Chlormilchsäure übergeführt.

Natrium in eine ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_{10}O_2$ (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186), neben anderen Produkten (CLAUS, *B.* 10, 556). Das Oel bildet mit Kochsalz eine gelbe, völlig unlösliche Verbindung $C_6H_{10}O_2.2NaCl$ (HANRIOT, *Bl.* 32, 552). — Natriumamalgam reducirt das Epichlorhydrin zu Isopropylalkohol (BUFF, *A. Spl.* 5, 251). Epichlorhydrin verbindet sich mit Blausäure bei 120° zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit KCy entsteht Epicyanhydrin (Nitril der Epihydrincarbonsäure), mit KCNO die Verbindung $C_4H_6ClNO_2$; mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Epihydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kaliumacetat bildet sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten dagegen Polyglycide $(C_3H_6O_2)_n$ (Siedep.: 240—260°), und zwar wesentlich Diglycid (Siedep.: 250°) auf (RICHTER, *B.* 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Diäthylin (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239), neben wenig Polyglycerinäthyläther (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 309) erhalten (vgl. LAUFER, *J.* 1876, 343). — Koncentrirtes, wässeriges Ammoniak liefert die Base $C_6H_{12}ClNO_2$. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. Verhalten zu wasserfreiem Ammoniak:

Hanriot, *A. ch.* [5] 17, 96. Triäthylamin erzeugt das Triäthylderivat des Glycidamins. Mit Allyljodid und Zink liefert Epichlorhydrin Allylchlorpropylalkohol $C_6H_{11}ClO$.

Epichlorhydrinphosphorchlorür $C_3H_5ClO.PCl_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Epichlorhydrin mit PCl_3 (Hanriot, *Bl.* 32, 551).

Flüssig. Siedep.: 130—140° bei 100 mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin, HCl und phosphorige Säure zerlegt.

Epichlorhydrin und Cyansäure $C_4H_6ClNO_2 = CH_2Cl.CH \text{———} O$ / $CH_2.NH.CO$ (Ring). *Bildung.* Epichlorhydrin wird von AgCyO nicht angegriffen. Kocht man aber 1 Thl. Epichlorhydrin mit 1 Thl. KCyO und 10 Thln. H_2O, so löst es sich, und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_4H_6ClNO_2 = C_3H_5ClO.CNHO$ (Thomsen, *B.* 11, 2136). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 106°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 150° unverändert. Koncentrirte Salzsäure spaltet, unter diesen Umständen, CO_2, NH_3 und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170° entsteht Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ u. a.

Acetylderivat $C_6H_8ClNO_3 = CH_2Cl.CH \text{————} O$ / $CH_2.N(C_2H_3O).CO$ (Ring). *Bildung.* Aus $C_4H_6ClNO_2$ und Essigsäureanhydrid bei 180° (Thomsen, *B.* 11, 2137).

Krystalle. Schmelzp.: 79°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser.

Epibromhydrin C_3H_5BrO. *Bildung.* Aus Dibromhydrin und koncentrirter Kalilauge (Reboul, *A. Spl.* 1, 227). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton $C_3H_6Br_2O$, neben Akroleïn (Linnemann, *A.* 125, 310).

Siedep.: 138—140°; spec. Gew. = 1,615 bei 14° (Berthelot, Luca, *A. ch.* [3] 48, 311). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselben Chlorbromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

Epijodhydrin C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und trockenem KJ bei 100° (Reboul, *A. Spl.* 1, 227).

Siedep.: 160—180°; spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

Epicyanhydrin $C_3H_5(CN)O$ — s. Nitril der Epihydrincarbonsäure $C_4H_6O_3$.

Base $C_6H_{12}ClNO_2 = O\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ CH.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkem, wässerigem Ammoniak (Darmstädter, *A.* 148, 124). $2C_3H_5ClO + 2NH_3 = C_6H_{12}ClNO_2 + NH_4Cl$. Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulver fällt man mit Platinchlorid.

$(C_6H_{12}ClNO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_6H_{12}BrNO_2$. *Bildung.* Fällt, mit Bromammonium gemengt, beim Einleiten von Ammoniakgas in reines Dibromhydrin nieder. Man behandelt den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether, wobei die Base als ein amorpher, unlöslicher Körper zurückbleibt (Berthelot, Luca, *J.* 1856, 601).

Chlorhydrinimid $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und vierprocentigem alkoholischen Ammoniak (Claus, *A.* 168, 30). $4C_3H_6Cl_2O + 9NH_3 = C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4 + 6NH_4Cl$. Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (Reboul, *A. Spl.* 1, 224). — *Darstellung.* Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (etwa 4 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt.

Amorph, in Wasser, Alkohol, Aether und koncentrirten Säuren völlig unlöslich. Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Kalilauge nicht verändert. Bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch fraktionnirtes Fällen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz $C_{18}H_{26}N_3.2HCl + PtCl_4$ aus. Aus den Mutterlaugen krystallisirt $C_{20}H_{28}N_4.2HCl + PtCl_4$ (Claus, *B.* 8, 244).

2. **Normales Propylenoxyd** $CH_2.CH_2.CH_2$ (Ring über O). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des normalen Propylenglykols und festem Kali. Mit wässeriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde (Siedep.: über 320°) (Reboul, *A. ch.* [5] 14, 495). — Siedep.: 50°. Mit Wasser mischbar.

3. Derivate der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

Diäthylin $C_8H_{18}O_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2.OC_2H_5$ s. S. 295.

Butylenoxyde C_4H_8O. 1. Isobutylenoxyd $(CH_3)_2.\overset{-O-}{C\ .\ CH_2}$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin C_4H_9ClO (dargestellt aus Isobutylen und HClO) und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 368).

Flüssig. Siedep.: 51—52°; spec. Gew. = 0,8311 bei 0°. Verbindet sich lebhaft und unter Wärmeentwickelung mit kaltem Wasser zu Isobutylenglykol.

2. s-Dimethyläthylenoxyd $CH_3.\overset{-O-}{CH.CH}.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin C_4H_9ClO (dargestellt aus s-Dimethyläthylen und HClO) und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 371).

Flüssig. Siedep.: 56—57°; spec. Gew. = 0,8344 bei 0°. Verbindet sich, in der Kälte, äufserst langsam mit Wasser; bei 100° wird aber ziemlich rasch s-Dimethyläthylenglykol gebildet.

4. Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$.

Amylenoxyde $C_5H_{10}O$. 1. Trimethyläthylenoxyd $(CH_3)_2.\overset{-O-}{C\ .\ CH}.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amylenglykolchlorhydrin (aus Trimethyläthylen und HClO) mit Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 361).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 75—76°; spec. Gew. = 0,8293 bei 0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Geht sehr leicht direkt Verbindungen ein. Vereinigt sich, schon beim Schütteln, mit Wasser zu Amylenglykol.

2. Isopropyläthylenoxyd $(CH_3)_2.CH.\overset{-O-}{CH.CH_2}$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Isopropyläthylenglykols $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2(OH)$ und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 364).

Flüssig. Siedep.: 82°. Verbindet sich nicht mit Wasser in der Kälte; erst bei mehrtägigem Erhitzen damit auf 100° entsteht Isopropyläthylenglykol. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

3. s-Methyläthyläthylenoxyd $CH_3.\overset{-O-}{CH.CH}.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $C_5H_{11}ClO$ (dargestellt aus s-Methyläthyläthylen und HClO) und Kali (ELTEKOW, Ж. 14, 365).

Flüssig. Siedep.: 80°. Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu s-Methyläthyläthylenglykol.

5. Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$.

Hexylenoxyde $C_6H_{12}O$. 1. Methylpropyläthylenoxyd $C_3H_7.\overset{-O-}{CH.CH}.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $C_6H_{13}ClO$ (aus β-Hexylen und HClO) und koncentrirter Kalilauge (ELTEKOW, Ж. 14, 376; HENRY, *A. ch.* [5] 29, 553).

Flüssig. Siedep.: 109—110° (E.); spec. Gew. = 0,8236 bei 13,8° (H.). Verbindet sich mit Wasser, nicht in der Kälte, wohl aber bei 100° zu Hexylenglykol. Liefert mit Salpeterschwefelsäure das Nitrat $C_6H_{12}(NO_3)_2$.

2. Tetramethyläthylenoxyd $(CH_3)_2.\overset{-O-}{C\ .\ C}(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Pinakonchlorhydrin $C_6H_{13}ClO$ mit festem Kali und wenig Wasser (ELTEKOW, Ж. 14, 391).

Flüssig. Siedep.: 95—96°. Verbindet sich lebhaft und unter starker Wärmeentwickelung mit Wasser zu Pinakon. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

3. Normales Hexylenoxyd $CH_3.(CH_2)_3.\overset{-O-}{CH.CH_2}$ (?). *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin des Normalhexylenglykols und KHO (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 184). — Siedep.: 115°.

4. Hexylenpseudoxyd $CH_3.\overset{\text{———— O ————}}{CH.CH_2.CH_2.CH}.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 215), aus Diallyldihydrojodid und Ag_2O (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 175). In dem gleichen Volumen Ligroïn gelöstes Diallyl wird mit koncentrirter H_2SO_4 geschüttelt und das Produkt mit H_2O destillirt (JEKYLL, *Z.* 1871, 36).

Flüssig. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0°. Schwer löslich in Wasser. Wird von H_2O und Natriumamalgam nicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. Mit rauchender HJ entsteht bei 100° sekundäres Hexyljodid. Mit koncentrirter HCl erhitzt, geht das Hexylenpseudoxyd in zweifach-chlorwasserstoffsaures Diallyl über. Ebenso mit wasserfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

5. Aus Diisopropyl. *Bildung.* Zweifach gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl wird mit Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (SILVA, *Bl.* 19, 147).

Siedep.: 185°.

6. Derivat der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$.

Oktylenoxyd $C_8H_{16}O$. *Bildung.* Aus Oktylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 0,831 bei 15°.

7. Derivat der Dekylenglykole $C_{10}H_{22}O_2$.

Diamylenoxyde $C_{10}H_{20}O$. 1. *Bildung.* Aus Diamylenglykoldiacetat und festem Aetzkali (BAUER, *J.* 1862, 450).

Siedep.: 170—180°. Mit Wasser nicht mischbar. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

2. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile (käuflichen) Amylens und Benzoylsuperoxyd auf 110°, entsteht ein Oel, das durch koncentrirte Kalilauge zerlegt wird in Diamylenoxyd und Benzoësäure (LIPPMANN, *M.* 5, 563).

Flüssig. Siedep.: 198—203°. Dampfdichte = 5,3 (ber. = 5,4). Leichter als Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

8. Derivat des Cetenglykols $C_{16}H_{34}O_2$.

Cetenoxyd $C_{16}H_{32}O$. *Bildung.* Aus Cetenchlorhydrin und wässerigem Kali (CARIUS, *A.* 126, 202). — Mikroskopische Nadeln; schmilzt unter 30°; siedet unter 300° unzersetzt.

2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

1. Acetylcarbinoläthyläther $C_5H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylpropargyläther $C_3H_3.OC_2H_5$, Wasser und $HgBr_2$ (HENRY, *J.* 1881, 506). — Flüssig. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,92 bei 18°.

Vielleicht ist der S. 311 beschriebene **Glycerinäther** $C_6H_{10}O_3$ ein Aether des Acetylcarbinols. $C_6H_{10}O_3 = 2C_3H_6O_2 - H_2O$.

2. Allylenoxyd $C_3H_4O = CH_3.\overset{-O-}{C:CH}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Allylen durch eine wässerige Lösung von Chromsäureanhydrid (BERTHELOT, *Bl.* 14, 116).

Siedep.: 62—63°. Löslich in Wasser, daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Sehr beständig.

C. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

1. Derivate des Methenylalkohols $CH_4O_3 = CH(OH)_3$.

Die Aether des Methenylalkohols $CH(OH)_3$ werden als Orthoameisensäureäther bezeichnet. Man erhält sie durch Behandeln von Natriumalkoholaten mit Chloroform. $3C_2H_5O.Na + CHCl_3 = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$. Ferner entstehen sie sehr leicht durch mehrstündiges Zusammenstehen von reinem salzsaurem Formimidäther mit Alkoholen. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2CH_3.OH = (CH_3O)_2.CH(OC_2H_5) + NH_4Cl$.

Die Orthoameisensäureäther sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, kaum löslich in Wasser. Von Essigsäure oder Natriumalkoholat werden sie zerlegt in Essigsäure- und Ameisensäureester, resp. in Ameisensäure. Brom spaltet die Aether, schon in der Kälte, in Alkylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester.

Orthoameisensäuremethyläther (Methenyltrimethyläther) $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$. *Darstellung.* Aus Holzgeist, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117).

Flüssig. Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 0,974 bei 23°.

Orthoameisensäureäthyläther (Methenyltriäthyläther) $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 346). Beim Versetzen von salzsaurem Formimidäther mit Alkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — *Darstellung.* Natriumalkoholat wird durch Erhitzen auf 180° im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, dann mit wasserfreiem Aether übergossen und langsam Chloroform zugegeben. Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und versetzt, nach völligem Erkalten, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit $CaCl_2$ entwässert und rektificirt (STAPFF, *Z.* 1871, 186). — Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in ein Gemisch von 12 Thln. $CHCl_3$, 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, *B.* 12, 116; WICHELHAUS, LADENBURG, *A.* 152, 164).

Flüssig. Siedep.: 145—146°; spec. Gew. = 0,8964. Bleibt bei — 18° flüssig. In Wasser sehr wenig löslich. Zerfällt beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid in Ameisensäure- und Essigester (SAWITSCH, *J.* 1860, 391). $CH(C_2H_5O)_3 + 2C_2H_4O_2 = CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O$. Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100°: ameisensaures Aethyl, diborsaures Aethyl und Aether (BASSETT, *J.*

1863, 484). Natriumalkoholat zerlegt den Aether in CO, Alkohol, Aether und Ameisensäure (BASSETT, *A.* 132, 54). $2CH(OC_2H_5)_3 + C_2H_5O.Na = CO + C_2H_5.OH + 3(C_2H_5)_2O + Na.CHO_2$. Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Aethylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 164). $2CH(OC_2H_5)_3 + 2Br = 2C_2H_5Br + CHO_2.C_2H_5 + CO_3.(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH$.

Orthoameisensäuredimethyläthyläther $C_5H_{12}O_3 = CH(OCH_3)_2.OC_2H_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen von salzsaurem Formimidäthyläther mit Holzgeist (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. Siedep.: 115—120°.

Orthoameisensäurepropyläther $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$. *Darstellung.* Aus Propylalkohol, $CHCl_3$ und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117).
Siedep.: 196—198°; spec. Gew. = 0,879 bei 23°.

Orthoameisensäuredimethylpropyläther $C_6H_{14}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_3H_7)$.
Siedep.: 150—155° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäuremethyldipropyläther $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)(OC_3H_7)_2$.
Siedep.: 180—182° (PINNER).

Orthoameisensäureäthyldipropyläther $C_9H_{20}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_3H_7)_2$.
Siedep.: 185—187° (PINNER).

Orthoameisensäurediäthylpropyläther $C_8H_{18}O_3 = CH(OC_2H_5)_2(OC_3H_7)$.
Siedep.: 165—170° (PINNER).

Orthoameisensäureisobutyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$. *Darstellung.* Aus Isobutylalkohol, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 118).
Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,861 bei 23°.

Orthoameisensäureäthyldiisobutyläther $C_{11}H_{24}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2$.
Siedep.: 207—208° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäurepropyldiisobutyläther $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_4H_9)_2$.
Siedep.: 212—214° (PINNER).

Orthoameisensäureisoamyläther $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$. *Bildung.* Aus Chloroform und Natriumisoamylat (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 328).
Siedet nicht unzersetzt bei 265—267°; spec. Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

Orthoameisensäuredimethylisoamylester $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_5H_{11})$.
Siedep.: 234—240° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäureäthyldiisoamyläther $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_5H_{11})_2$. *Darstellung.* Aus salzsaurem Formimidäther und Isoamylalkohol (PINNER, *B.* 16, 356).
Flüssig. Siedep.: 255°.

Orthoameisensäurepropyldiisoamyläther $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_5H_{11})_2$.
Siedep.: 254—255° (PINNER).

Orthoameisensäuredipropylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)_2(OC_5H_{11})$.
Siedep.: 222—230° (PINNER, *B.* 16, 1647).

Orthoameisensäurediisobutylisoamyläther $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_4H_9)_2(OC_5H_{11})$.
Siedep.: 230—235° (PINNER).

Orthoameisensäuretriallyläther $C_{10}H_{16}O_3 = CH(OC_3H_5)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 16 g Natrium in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform (verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroïn) (BEILSTEIN, WIEGAND). Lässt man Chloroform auf ein Gemisch aus Allylalkohol und koncentrirter Kalilauge einwirken, so entstehen nur KCl, CO und Ameisensäure (B., W.). — Flüssig. Siedep.: 196—205°.

2. Derivate des Aethenylalkohols $C_2H_6O_3 = CH_3.C(OH)_3$.

1. **Dreibasischer Essigäther** (Aethenyltriäthyläther) $C_8H_{18}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus ω-Trichloräthan $CH_3.CCl_3$ und Natriumalkoholat bei 100—120°, neben $C_2H_2Cl(OC_2H_5)$ (GEUTHER, *Z.* 1871, 128). Isomer mit Aethylglykolacetal.
Siedep.: 142°; spec. Gew. = 0,94 bei 22°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130° in Alkohol und Essigsäure.

Dichloräthenyltriäthyläther $C_8H_{16}Cl_2O_3 = CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Perchloräthylen C_2Cl_4 mit Natriumalkoholat auf 100—120°, neben anderen Produkten (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 317).

Siedep.: 205°. Zerfällt mit Wasser (wahrscheinlich) in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und Diäthylglyoxylsäureester (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ s. Aldehyd $C_2H_4O_2$.

3. Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die Salzsäureester des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholat um in NaCl und Glycerinäther. $OH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl + C_2H_5.ONa = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + NaCl$. Auch durch Behandeln von Glycerin und Kali und Aethylbromid sind Glycerinäther dargestellt worden. $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 2KHO + 2C_2H_5Br = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + 2KBr + 2H_2O$.

Eine Reihe isomerer Körper entsteht durch direkte Addition von Alkoholen an Akroleïn. Dieselben gehören offenbar einem Alkohole $CH_3.CH(OH).CH(OH)_2$ (?) an, der im freien Zustande nicht existirt.

Trimethylglycerinäther (Trimethylin) $C_6H_{14}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CH(OCH_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Akroleïn, 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495).

Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° kein Glycerin, sondern etwas Akroleïn, ist also wohl das Acetal eines Methoxylpropionaldehyds.

Aethylglycerinäther (Aethylin) $C_5H_{12}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

Diäthylglycerinäther (Diäthylin) $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Glycerin, Aethylbromid und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303). Aus Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238).

Siedep.: 191°; spec. Gew. = 0,92 (B.). Giebt mit PCl_5 Chlordiäthylin $(C_2H_5)_2.C_3H_5O_2.Cl$ (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237).

Triäthylglycerinäther (Triäthylin) $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238) oder aus Diäthylin, Natrium und Aethyljodid (R., L.). — Siedep.: 185°.

Isotriäthylin (Aethoxylpropionacetal) $C_9H_{20}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Aus Akroleïn, Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 186°; spec. Gew. = 0,8955 bei 15°.

Isoamylglycerinäther $C_8H_{18}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamylglycidäther $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$ und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464).

Siedep.: 260—262°; spec. Gew. = 0,98 bei 20°.

Diisoamylglycerinäther $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238).

Siedep.: 272—274°; spec. Gew. = 0,907 bei 9°.

Aethylisoamylglycerinäther $C_{10}H_{22}O_3 = C_3H_6O_3(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylchlorhydrin $C_5H_{11}.C_3H_6O_2.Cl$ und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 237)).

Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 0,92.

Allylglycerinäther (Monoallylin) $C_6H_{12}O_3 = C_3H_7O_3.C_3H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, *A.* 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol.

Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240°; spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2—3 Vol. Wasser. Verbindet sich direkt mit Brom.

Triallylglycerinäther (Triallylin) $C_{12}H_{20}O_3 = C_3H_5O_3.(C_3H_5)_3$. *Bildung.* Aus Allyljodid, Glycerin und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

Glycidderivate. Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids $C_3H_6O_2$, eines Anhydrids des Glycerins bezeichnet. Glycid $\overset{—O—}{CH_2.CH}.CH_2.OH$ ist ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerinäthern erhalten worden. Man gewinnt sie aus den Haloïdestern des Glycerins durch Behandeln mit Kali. $C_3H_5(OH)Cl_2 = C_3H_5ClO + HCl$. Dafür nehmen die Glycidäther leicht Wasser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221 oder *A. ch.* [3] 60, 5).

Glycid (Oxypropylenoxyd) $C_3H_6O_2 = O\langle{}^{CH_2}_{\dot{C}H.CH_2.OH}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160). HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 112) vermochte auf diese Weise kein Glycid zu erhalten. Er beobachtete aber die Bildung desselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thl. gepulvertem Baryumoxyd BaO in ein Gemisch von 1 Thl. Glycerinmonochlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ und 1 Thl. absolutem Aether. Bei diesen Reaktionen entsteht noch etwas Epichlorhydrin und eine in Aether unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt(?). Nach BRESLAUER (*J. pr.* [2] 20, 192) erhält man Glycid durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron, unter Abkühlung.

Flüssig. Siedep.: 161—163° (G.), 157—160° (H.); spec. Gew. = 1,165 bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol; verbindet sich sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern; mit verdünnter Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin (H.). Reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung, bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (B.).

Pyroglycid (Diglycid) $(C_3H_5O.OH)_2$ s. S. 312.

Aethylglycidäther (Epiäthylin) $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloräthylin $C_3H_5(OH)(OC_2H_5)Cl$ und Kali (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 57). — *Darstellung.* Epichlorhydrin wird zehn Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf 180° erhitzt und das Produkt mit koncentrirter Kalilauge zerlegt (REBOUL).

Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = 0,94 bei 12° (HENRY, *B.* 5, 450). Löslich in 4—5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäure zu Chloräthylin.

Isoamylglycidäther $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamylchlorhydrin und Kali (REBOUL).

Siedep.: 188°; spec. Gew. = 0,90 bei 20°. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

Glycerinäther $C_6H_{10}O_3 = \begin{matrix} CH_2.O.CH_2 \\ \dot{C}H.O.\dot{C}H \\ \dot{C}H_2.O.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} CH_3.CO.CH_2 \\ CH_3.CO.CH_2 \end{matrix}\rangle O$ (?). *Bildung.* Aus dem Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$ und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol) (GEGERFELDT, *B.* 4, 919; TOLLENS, *Z.* 1871, 528). Bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254) oder besser mit 2% NH_4Cl (TOLLENS, LOE, *B.* 14, 1947). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, *A.* 174, 90.

Siedep.: 171—172° (Z.); spec. Gew. = 1,1453 bei 0° (SILVA, *J.* 1881, 511); = 1,16 bei 16° (Z.), = 1,0907 bei 18° (G.). In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu Glycerin. Verbindet sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Chromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure. Wird Glycerinäther mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so erlangt er die Fähigkeit FEHLING'sche Lösung zu reduciren, sich mit Natronlauge zu bräunen und mit Jodlösung und Natron Jodoform zu liefern (TOLLENS, LOE). Zerfällt beim Behandeln mit Jodwasserstoffgas bei 0° in Glycerin und Isopropyljodid.

Ist der Aether des Acetylcarbinols (S. 308).

Thioglycid C_3H_6OS. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 66). — Zähe Flüssigkeit, die nach 3—4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge.

Dithioglycid $C_3H_6S_2$. *Bildung.* Aus Trithioglycerin $C_3H_5(SH)_3$ bei 140° (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absolutem Alkohol.

Polyglycerine und Derivate derselben. Gerade so wie aus dem Glykol, durch Wasseraustritt, Polyglykole entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, unter Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Glycerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, *A.* 119, 233). — *Darstellung.* Glycerin, mit $\frac{1}{3}$% seines Gewichtes Wasser versetzt, wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt. Man fügt gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12—15 Stunden

lang am Kühler bei 100°. Das unter gewöhnlichem Druck bei 150—275° Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmonochlorhydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck von 10 mm fort und gewinnt bei 220—230° siedendes Diglycerin und bei 275—285° siedendes Triglycerin (L.).

Diglycerin (Pyroglycerin) $C_6H_{14}O_5$. Zähflüssig. Siedep.: 220—230° bei 10 mm (L., *A. ch.* [3] 67, 300). Wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Unlöslich in Aether.

Triäthyldiglycerinäther $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}O_5.(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (L., *A. ch.* [3] 67, 309).

Siedep.: 290°. Spec. Gew. = 1,00 bei 14°. Löslich in Wasser. Giebt mit PCl_5 eine bei 275—285° siedende Flüssigkeit $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4.Cl$ (?).

Diglycerindiäthylchlorhydrin $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_3H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4.Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei 200° (Reboul). Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Epichlorhydrin und Diäthylin auf 200° (L., *A. ch.* [3] 67, 308).

Siedep.: 285°. Spec. Gew. = 1,11 bei 17°. Fast unlöslich in Wasser.

Diglycerindichlorhydrin $C_6H_{12}Cl_2O_3$ (Siedep.: 230—235°) und **Diglycerinmonochlorhydrin** $C_6H_{13}ClO_4$ (Siedep.: 270°) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Glycerins. Beide geben mit festem Kali auf 100° erwärmt Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$ (L.).

Diglycerinacetotrichlorhydrin $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)O.Cl_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei 30° (Truchot, *A.* 140, 245). — Siedep.: 190° bei 20 mm.

Hemibromhydrin C_6H_9BrO entsteht, neben einem Körper $C_6H_9Br_2P$ und anderen Produkten, bei der Einwirkung von PBr_3 auf Glycerin (Berthelot, Luca, *A.* 104, 72). Ersteres ist eine unter 200° siedende Flüssigkeit. — Den Körper $C_6H_9Br_2P$ erhält man aus den bei 240° nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krystallen. Wenig löslich in Aether. Wässeriges Kali wirkt darauf bei 100° nicht ein.

Jodhydrin $C_6H_{11}JO_3$. *Bildung.* Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang auf 100° erhitzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (Berthelot, Luca, *A.* 92, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

Pyroglycid $C_6H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder Dichlorhydrin mit festem Kali bei 100° (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 303). Beim Verseifen von polymerem Glycidacetat mit Aetznatron (Breslauer, *J. pr.* [2] 20, 193).

Siedep.: 245—255°. In allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

Monothiopyroglycid $C_6H_{12}O_3S$ entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin $C_3H_8O_2S$ auf 125° (Carius, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absolutem Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

Trithiopyroglycid $C_6H_{12}OS_3$. *Bildung.* Aus Dithioglycerin $C_3H_8OS_2$ bei 130° (Carius, *A.* 124, 241). — Gleicht dem Monothiopyroglycid.

Triglycerin $C_9H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_5O_2$. *Bildung.* Siehe Diglycerin (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 302). — Siedep.: 275—285° bei 10 mm. Sehr zähflüssig.

Triglycerintetraäthylin $C_{17}H_{36}O_7 = C_9H_{16}O_7.(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat (Lourenço, *A. ch.* [3] 67, 310).

Siedep.: 250—260° bei 10 mm. Spec. Gew. = 1,022 bei 74°. Löslich in Wasser.

Triglycerinacetotetrachlorhydrin $C_{11}H_{18}Cl_4O_4 = C_9H_{15}(C_2H_3O_2)O_2.Cl_4$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei 100° (Truchot, *A.* 140, 245). — Siedep.: 260° bei 20 mm.

Hexaglycerinbromhydrin $C_{18}H_{27}O_7Br$. *Bildung.* Aus Glycerin und PBr_3 (Berthelot, Luca). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vakuum bei 200°. Wenig löslich in siedendem Aether.

D. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

1. Derivate des Alkohols $CH_4O_4 = C(OH)_4$.

Es existiren natürlich nur Aether dieses Alkohols, welche als **Orthokohlensäureäther** bezeichnet werden. Man erhält sie durch Behandeln von Chlorpikrin mit Natrium-

alkoholaten. $C(NO_2)Cl_3 + 4C_2H_5.ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + Na.NO_2$. Ein Methyläther $C(OCH_3)_4$ existirt nicht (ROESE, *A.* 205, 254).

Orthokohlensäureäthyläther $C_9H_{20}O_4 = C(OC_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat (BASSET, *A.* 132, 54). — *Darstellung.* Man übergiefst 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von 1/2 g, 24 g Natrium ein. Man destillirt den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser.

Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet beim Kochen mit alkoholischem Kali Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester $B_4O_7(C_2H_5)_2$. Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Aethylbromid und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 166). Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak Guanidin CH_5N_3.

Propyläther $C_{13}H_{28}O_4 = C(OC_3H_7)_4$. Siedep.: 224,2° (kor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE, *A.* 205, 252).

Isobutyläther $C_{17}H_{36}O_4 = C(OC_4H_9)_4$. Siedep.: 244,9° (kor.); spec. Gew. = 0,900 bei 8° (ROESE, *A.* 205, 253).

2. Derivat des Aethinalkohols $C_2H_6O_4$.

Glyoxalacetal (Aethintetraäthyläther) $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloracetal und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 51).

Flüssig. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser.

E. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

Mannitandiäthyläther $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Aethylbromid und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

Isomannidmethyläther $C_7H_{12}O_4 = C_6H_9O_3.OCH_3$. *Bildung.* Aus Isomannid, KOH, Methyljodid und wenig Wasser bei 150° (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 124).

Krystalle. Schmelzp.: 44—45°. Siedep.: 174° bei 24 mm.

Isomannidäthyläther $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther (FAUCONNIER). — Flüssig. Siedep.: 165° bei 17 mm. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

VI. Ester.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern (Estern). Eine einbasische Säure kann mit einem einatomigen Alkohol nur einen (neutralen) Ester bilden. $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5.Cl + H_2O$. Mit einem mehratomigen Alkohole kann eine einbasische Säure neutrale und basische Ester liefern.

$OH.C_2H_4.OH + HCl = OH.C_2H_4.Cl + H_2O$ (basischer Ester). $OH.C_2H_4.OH + 2HCl = Cl.C_2H_4.Cl + 2H_2O$ (neutraler Ester).

Werden alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkoholradikale vertreten, so entstehen neutrale Ester, welche durch Wasser leichter zersetzt werden, als die Ester einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasserstoffes durch Alkoholradikale resultiren Estersäuren, die in Wasser meist sehr löslich sind und beim Kochen mit Wasser leicht gespalten werden in Alkohol und die betreffende Säure. Auch ihre Salze pflegen sehr löslich zu sein und sich beim Kochen mit Wasser zu zersetzen. Die charakteristischen Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich verdeckt: die schwefelsauren Ester z. B. geben, in der Kälte, mit Barytsalzen keinen Niederschlag von $BaSO_4$ u. s. w.

Die direkte Vereinigung von Alkohol und Säure erfolgt nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säure und Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender Grenzzustand erreicht (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rührt dies von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die

gebildeten Ester wieder in Alkohol und Säure spaltet. Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. man destillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und koncentrirter Schwefelsäure. Oder: Man erhitzt koncentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt ein Gemisch äquivalenter Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche sich bei 130° mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure umsetzt. Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Schwefelsäure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu bewirken. Für Weingeist und Essigsäure hat man:

$$C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.H.SO_4 + H_2O$$
$$C_2H_5.HSO_4 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O.OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether (besonders organischer Säuren). 1. Man destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz. $C_2H_5.KSO_4 + KCNO = CNO.C_2H_5 + K_2SO_4$. Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser zersetzbarer Aether.

2. Man übergiefst den Alkohol mit dem Säurechlorid. $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$. Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösung der Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusammengesetzten Aether durch Wasser. $C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3OCl + H_2O$ und $C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + HCl$ (vgl. Säurechloride). Henry (*B.* 10, 2041) erklärt den Vorgang durch die Gleichungen: I. $CH_3.CO.OH + C_2H_5OH = CH_3.C(OH)_2OC_2H_5$; II. $CH_3.C(OH)_2OC_2H_5 + HCl = CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 + H_2O$; III. $CH_3.C(OH)Cl.OC_2H_5 = CH_3.CO.OC_2H_5 + HCl$. Berthelot (*A. ch.* [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure (und anderer Mineralsäuren) auf die grofse Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der Salzsäure in den Alkoholen frei wird. Wie Chlorwasserstoff, und sogar noch schneller, wirkt Flusssäure, viel langsamer, aber HBr und besonders HJ (Sapper, *A.* 211, 208). Die gröfste Menge des Esters wird in der Kälte gebildet. Bei längerem Erhitzen nimmt diese Menge ab, weil der Halogenwasserstoff zersetzend aut die Ester einwirkt, und zwar HJ am stärksten und HCl am schwächsten (vgl. organische Säuren). Auf Alkylchloride wirken aber organische Säuren nicht umsetzend ein (Sapper).

3. Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und Säure mit Zinnchlorid $SnCl_4$ auf 100° (Girard, Chapoteaut, *Z.* 1867, 454).

4. Aus Alkyljodiden und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinster Anwendbarkeit (Würtz, *A. ch.* [3] 46, 222).

In jenen Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Aethyljodid, Essigäther u. s. w.), erhält man mit wasserhaltigem Alkohol eine gröfsere Ausbeute an zusammengesetztem Aether, als mit absolutem (Schiff, Paternò, *B.* 7, 592).

Am leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den primären Alkoholen, während bei sekundären und namentlich tertiären Alkoholen ($C_nH_{2n+2}O$) gleichzeitig ein Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür (C_nH_{2n}) zerfällt.

Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit Säuren verbinden, sind am eingehendsten bei den organischen Säuren (s. d.) untersucht. Für die Mineralsäuren gelten im Allgemeinen die gleichen Gesetze, doch sind die Verhältnisse hier insofern komplicirter als bei höherer Temperatur noch sekundäre Reaktionen eintreten. Die Mineralsäuren verbinden sich nicht nur direkt mit den Alkoholen, sondern sie wirken auch — in höherer Temperatur — wasserentziehend auf die Alkohole und bewirken dann die Bildung von sogenannten „einfachen Aethern". Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkohole und Mineralsäuren verbinden, hängt ab von der Koncentration der Säuren, der Temperatur und besonders von der Natur der Säuren. HJ verbindet sich viel leichter mit Alkoholen als HBr, und HBr wiederum leichter als HCl. Aus den über die Aetherifikation von unorganischen Säuren angestellten Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse (Villiers, *A. ch.* [5] 21, 72).

Chlorwasserstoff. In dem kalten Gemische $HCl + 2C_2H_6O$ sind nach 852 Tagen erst 44,4 % des Chlorwasserstoffes in Verbindung getreten; bei 44° nach 134 Tagen 71,9 %, bei 100° aber 93 %. Wenig Wasser verhindert die Bildung von Aethylchlorid: in dem Gemisch $\frac{1}{2}HCl + C_2H_6O + 2H_2O$ erfolgt, bei gewöhnlicher Temperatur, keine Vereinigung; sie beträgt bei 100° — 68,2 %.

Wendet man verschiedene Alkohole (im Verhältniss $HCl + 2C_nH_{2n+2}O_x$) an, so ergeben sich folgende Koëfficienten für:

	Gewöhnl. Temp. (391 Tage)	44^0 (221 Tage)	100^0 (96 Tage)
Aethylalkohol	30,7	74,3	93,3
Propylalkohol	27,0	75,8	97,8
Isopropylalkohol	20,9	65,2	96,2
Isobutylalkohol	5,9	49,8	87,3
Isoamylalkohol	13,4	68,2	98,1
Dimethyläthylcarbinol	78,5	—	83,7 (nach 30 Minuten)
Glykol	53,2 (330 Tage)	73,3	87,7 (96 Stunden)
Glycerin (+ 22,07 % HCl)	—	66,4	85,5 (96 Stunden)

Bromwasserstoffsäure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher mit absolutem Aethylalkohol als Essigsäure. Nach etwa 400 Tagen ist der Grenzwerth erreicht; dieser beträgt 68 %, d. h. von 100 Thln. angewandtem Bromwasserstoff HBr sind dann 68 Thle. in Verbindung getreten (in einem Gemisch aus 1 Mol. C_2H_6O und $^1/_2$ Mol. HBr). Bei 44^0 beträgt die Grenze 79,6 % (sie ist auch dann noch viel niedriger als bei den Gemischen aus Alkohol und Essigsäure) und bei 100^0—88,7 %. Ist die Säure wasserhaltig ($^1/_2$ Mol. HBr, 1 Mol. C_2H_6O + 5 Mol. H_2O), so findet gar keine Esterbildung statt. — Die Zerlegung der gebildeten Verbindung C_2H_5Br (Aethylbromid) durch Wasser erfolgt, äufserst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, weit rascher bei 100^0 und führt dann zu denselben Grenzwerthen.

Jodwasserstoffsäure. In dem Gemisch $2C_2H_6O + HJ$ erfolgt, schon beim Einleiten des Jodwasserstoffes, die Bildung von Aethyljodid (33 % vom HJ). Der Grenzwerth ist ein höherer als bei HBr (71,4 % bei gewöhnlicher Temperatur; 94,2 % bei 100^0) und wird weit rascher erreicht. Auch in dem Gemisch $C_2H_6O + {}^1/_2HJ + 5H_2O$ findet noch Bildung von Aethyljodid (4,7 %) statt; sie beträgt bei 100^0 — 44,8 %. Die umgekehrte Reaktion $C_2H_5J + H_2O = C_2H_6O + HJ$ erfolgt viel langsamer als beim Aethylbromid.

Schwefelsäure bildet mit Alkohol (1 Mol. H_2SO_4 und 1 Mol. C_2H_6O) bei 0^0 nur äufserst langsam Aethylschwefelsäure, rascher bei gewöhnlicher Temperatur und noch rascher in gelinder Wärme. Durch längeres Erhitzen auf 100^0 nimmt aber die Menge der gebildeten Aethylschwefelsäure ab (Bildung von Aethyläther $[(C_2H_5]_2O)$. Gegenwart von Wasser verlangsamt die Bildung der Verbindung. Für das Gemisch $C_2H_6O + H_2SO_4 + 5H_2O$ beträgt der Grenzwerth übrigens immer noch 12,4 % und ist erst bei $10H_2O = 0$. Im letzteren Falle erfolgt aber auch bei 100^0 keine Vereinigung (VILLIERS).

Die zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich leicht in Alkohol. Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrirtem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 68, 362). Die Ester sauerstoffhaltiger Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in ihre Bestandtheile gespalten. Bei den Haloïdsäureestern gelingt dies nur sehr viel langsamer. Es ist daher zweckmäfsig, um aus einem Haloïdester den Alkohol zu gewinnen, Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) in den Ester einer Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zerlegen. Dafür können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdester — durch blofses Erhitzen mit dem 5—6fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden.

Wasserfreie Basen (CaO oder BaO) zerlegen bei $150-180^0$ die zusammengesetzten Aether, unter Bildung von Salz und einem Alkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271).

$$2(C_2H_3O_2.C_2H_5) + 2BaO = (C_2H_3O_2)_2Ba + (C_2H_5.O)_2Ba.$$

Ammoniak zerlegt die Ester unorganischer Säuren unter Bildung von Alkoholbasen und jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.

$$\text{I. } NO_3.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HNO_3.$$
$$\text{II. } C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

In höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole zerlegt. Weingeist und Amylacetat liefern bei 240^0 Aethylacetat und Amylalkohol; Aethylacetat und Amylalkohol geben Amylacetat und Aethylalkohol; Aethylbenzoat und Amylacetat geben bei 300^0 Amylbenzoat und Aethylacetat. — Aethyljodid und Amylalkohol geben Amyljodid, neben Aethylamyläther (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 198; 131, 55; 133, 207). Im Allgemeinen treibt ein kohlenstoffreicherer Alkohol einen kohlenstoffärmeren aus. Methylpropylcarbonat giebt beim Erhitzen mit Propylalkohol auf 100^0 Holzgeist und Dipropylcarbonat (ROESE, *A.* 205, 240). An den Salpetrigsäureestern beobachtete BERTONI (*G.* 12, 435; 14, 23) das Gegentheil. Beim Kochen äquivalenter Mengen von Isoamylnitrit

und Holzgeist erfolgte totale Umwandlung in Methylnitrit und Isoamylalkohol. Beim Kochen von (1 Mol.) Isoamylnitrit mit 1 Mol. Weingeist wurden 85 % von diesem in Aethylnitrit umgewandelt. Beim Kochen jenes Esters mit 1 Mol. Propylalkohol wurden 52 % und mit (1 Mol.) Isobutylalkohol 37 % vom benutzten Alkohol in Nitrit umgewandelt.

Chlorphosphor PCl_5 wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

Die Verbindungen der Haloïdsäuren mit einatomigen Alkoholen $C_nH_{2m}O$ sind identisch mit den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe und bereits im Vorhergehenden beschrieben.

Fluorwasserstoffsäureester s. S. 168.

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ s. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} (S. 168).

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n}O$, $C_nH_{2n-2}O$ u. s. w. s. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} u. s. w.

Ein zweiatomiger Alkohol $C_nH_{2m}(OH)_2$ kann sich zweimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Der zweifachsalzsaure Ester ist auch hier identisch mit dem Chlorderivate eines Kohlenwasserstoffes. Zweifachsalzsaurer Aethylenglykolester $Cl.CH_2.CH_2.Cl$ ($= OH.CH_2.CH_2.OH + 2HCl - 2H_2O$) ist identisch mit Aethylenchlorid. Demgemäfs sind diese neutralen Haloïdsäureester ebenfalls bei den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe beschrieben worden. Verbindet sich ein zweiatomiger Alkohol nur einmal mit einer Haloïdsäure, so resultirt ein substituirter einatomiger Alkohol. $OH.CH_2.CH_2.OH + HCl = CH_2Cl.CH_2.OH$. Die einfachsalzsauren Ester der zweiatomigen Alkohole sind daher als haloïdsubstituirte Alkohole beschrieben, s. S. 253.

Ein dreiatomiger Alkohol $C_nH_{2m+1}(OH)_3$ kann sich dreimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Auch hier ist der neutrale Ester identisch mit dem Haloïdsubstitutionsprodukt eines Kohlenwasserstoffes. Der zweifach-salzsaure Ester repräsentirt einen zweifach-substituirten, einatomigen Alkohol. Der einfach-salzsaure Ester ist ein einfachsubstituirter zweiatomiger Alkohol:

$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH + H_2O$$
$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 2HCl = CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl + 2H_2O$$
$$OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 3HCl = CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl + 3H_2O.$$

Die einfach-haloïdwasserstoffsauren Ester der dreiatomigen Alkohole sind demgemäfs bei den zweiatomigen Alkoholen (S. 270), die zweifach-haloïdwasserstoffsauren Ester bei den Alkoholen (S. 255), die dreifach-haloïdwasserstoffsauren Ester als Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen (S. 170) beschrieben. Salzsäureester des Erythrits $C_4H_6(OH)_4$: Dichlorhydrin $C_4H_8Cl_2O_2$ S. 272, Tetrachlorhydrin $C_4H_6Cl_4$ S. 177.

Salzsäureester des Quercits $C_6H_{12}O_5$ s. S. 285, des Mannits $C_6H_{14}O_6$ s. S. 289, des Dulcits $C_6H_{14}O_6$ s. S. 290.

Bromwasserstoffsäureester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$, $C_nH_{2n}O$ u. s. w. s. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} u. s. w.

Einfach-Bromwasserstoffsäureester der zweiatomigen Alkohole $C_nH_{2m}O$ s. Bromsubstitutionsprodukte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ u. s. w.

Zweifach-Bromwasserstoffsäureester der zweiatomigen Alkohole s. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ....

Bromwasserstoffsäureester der dreiatomigen Alkohole $C_nH_{2m}O_3$ siehe Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ...., Bromsubstitutionsprodukte der ein- und zweiatomigen Alkohole.

Bromwasserstoffsäureester des Erythrits s. S. 272.

Bromwasserstoffsäureester des Mannits und Dulcits s. S. 289, 290.

Die Jodwasserstoffsäureester sind in gleicher Weise angeordnet wie die Ester der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Die Verbindungen des Cyanwasserstoffes mit den Alkoholen sind identisch mit den Nitrilen der organischen Säuren und als solche besonders beschrieben.

A. Ester der einbasischen Säuren.

1. Ueberchlorsäureester.

Ueberchlorsäureäthylester $ClO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumperchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum (Roscoe, *A.* 124, 124).

Oel. Zersetzt sich, im trocknen Zustande, schon beim Uebergiefsen aus einem Gefäfs in ein anderes, mit heftiger Explosion. Unter einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei 74°.

2. Ester der salpetrigen Säure $C_nH_{2m+1}O.NO$.

Die Ester der salpetrigen Säure sind isomer mit den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe (S. 218). Sie entstehen, neben diesen, bei der Einwirkung von Alkyljodiden (namentlich jener mit höherem Kohlenstoffgehalt) auf Silbernitrit. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Alkohole entstehen aber ausschliefslich Salpetrigsäureester.

Die Salpetrigsäureester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, welche sich von den isomeren Nitrokörpern durch ihren bedeutend niedrigeren Siedepunkt unterscheiden und ferner dadurch, dass sie sich nicht mit Alkalien verbinden, sondern von diesen in Alkohole und Alkalinitrite zerlegt werden, und dass sie beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure keine Basen liefern, sondern allen ihren Stickstoff in der Form von NH_3 oder $NH_2(OH)$ ausgeben.

Verhalten der Salpetrigsäureester: Chapman, Smith, *Z.* 1868, 172.

a. Ester (Nitrite) der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methylester (Methylnitrit) $NO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Holzgeist mit Salpetersäure, in Gegenwart von Kupfer oder As_2O_3 (Strecker, *A.* 91, 82). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin (Strecker). — *Darstellung.* Man lässt 1 Mol. Holzgeist auf 1 Mol. Isoamylnitrit tropfen (Bertoni, *G.* 12, 438).

Gas. Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet bei — 12°. Spec. Gew. = 0,991 bei + 15° (im flüssigen Zustande).

2. Aethylester (Aethylnitrit, Salpetrigäther) $NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure und auch von Salpetersäure auf Alkohol. Wurde zuerst von Kunkel 1681 beobachtet, von Navier (1742) und Sebastiani (1746) wieder entdeckt. Reindarstellung und Analyse: Dumas, Boullay, *A. ch.* [2] 37, 15. — *Darstellung.* Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spiritus nitri dulcis, als Geschmackscorrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Auch durch Destillation von Alkohol mit Kupfer und Salpetersäure (E. Kopp) wird kaum ein reineres Produkt gewonnen; am besten übergiefst man 500 g KNO_2 mit 1 l Alkohol (45 %) und fügt zu der durch Eis gekühlten Masse allmählich ein Gemenge von 500 g H_2SO_4, 500 g H_2O und 500 g Alkohol (Feldhaus, *A.* 126, 71).

Bei 17° siedende Flüssigkeit (Mohr, *J.* 1854, 561; Brown, *J.* 1856, 575). Spec. Gew. = 0,900 bei 15,5° (B.). Wird durch H_2S zersetzt nach der Gleichung: $C_2H_5O.NO + 3H_2S = NH_3 + C_2H_6O + H_2O + 3S$ (E. Kopp, *A.* 64, 321). Salpetrigäther bildet mit aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

3. Propylester $NO_2.C_3H_7$.

1. Normalpropylester. Siedep.: 43—46°. Spec. Gew. = 0,935 bei 21° (Cahours, *J.* 1874, 333). Siedep.: 53—60° bei 736 mm; spec. Gew. = 0,9981 bei 0°; spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 655.

2. Isopropylester. Siedep.: 45°; spec. Gew. = 0,856 bei 0°; 0,844 bei 25° (Silva, *Bl.* 12, 227). Reagirt sauer; bildet mit alkoholischem Natron ein Natriumsalz, das sich mit Eisenchlorid blutroth färbt und mit $AgNO_3$ einen weifsen Niederschlag erzeugt (Kissel, *Ж.* 14, 229).

4. Butylester $NO_2.C_4H_9$.

1. Isobutylester. Siedep.: 67°; spec. Gew. = 0,89445 bei 0° (Chapman, Smith. *Z.* 1869, 433). Siedep.: 67—75° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,9076 bei 0°; spec. Zähigkeit: Přibram, Handl, *M.* 2, 658.

2. Trimethylcarbinolester. *Bildung.* Entsteht, neben wenig tertiärem Nitrobutan, bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbernitrit (Tscherniak, *A.* 180, 155).

5. Isoamylester $NO_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure oder von salpetriger Säure auf Isoamylalkohol (Balard, *A.* 52, 315). — *Darstellung.* Man leitet

HNO_2 (aus Stärke und koncentrirter HNO_3 bereitet) in, auf 60—70° erwärmten, Isoamylalkohol. — Man destillirt die Lösung von 26 Thln. KNO_2 in 15 Thln. H_2O mit einem Gemisch aus 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln. H_2SO_4 (RENARD, *J.* 1874, 352; HILGER, daselbst). — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwefelsaures Kalium werden trocken destillirt (NADLER, *A.* 116, 176).

Siedet bei 99° (GUTHRIE, *A.* 111, 82); 97—98° (CHAPMAN, *Z.* 1867, 734); 94—95° spec. Gew. = 0,902 (HILGER). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes Oel $C_5H_9Cl_2NO_2$; spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). Beim Erhitzen mit Phosphor bildet Isoamylnitrit eine ölige Säure $C_{10}H_{23}PNO_4$ **(amylonitrophosphorige Säure)** vom spec. Gew. = 1,02 bei 20° (GUTHRIE). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, soll ein Cyanür C_5H_7N entstehen, welches mit Kali in NH_3, Essigsäure und Propionsäure zerfällt (CHAMPAN, *Z.* 1866, 569). Setzt sich mit Holzgeist sehr leicht um in Isoamylalkohol und Methylnitrit. Ebenso, nur etwas langsamer, wirkt Aethylalkohol ein, und noch langsamer erfolgt die Umsetzung mit Propylalkohol (BERTONI, *G.* 12, 438). Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na, $ZnCl_2$ u. s. w.: CHAPMAN, *Z.* 1866, 570; 1868, 172.

6. **Normaloktylester** $NO_2.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von, mit HNO_2 gesättigtem, Oktylalkohol auf 100° (EICHLER, *B.* 12, 1887).

Siedep.: 175—177°; spec. Gew. = 0,862 bei 17°.

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylnitrit $NO_2.C_3H_5$ (?) (BRACKEBUSCH, *B.* 7, 225; R. SCHIFF, *B.* 7, 1141).

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Isobutylennitrit $C_4H_8(NO_2)_2$ s. S. 227.
Amylennitrit $C_5H_{10}(NO_2)_2$ s. S. 227.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+3}O_3$.

Glycerintrinitrit $C_3H_5N_3O_6 = C_3H_5(NO_2)_3$. *Bildung.* Wurde bisher nicht völlig rein erhalten durch anhaltendes Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin (MASSON, *B.* 16, 1697). Man hebt die gebildete Esterschicht von der wässerigen Schicht ab und leitet durch erstere trockenen Wasserstoff, erst in der Kälte und dann in der Wärme. Hierbei destillirt der gebildete Ester über und wird durch Rektifikation im Wasserstoffstrome gereinigt.

Gelbe Flüssigkeit. Siedet (an der Luft) unter geringer Zersetzung bei 150°; siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 150—154°. Spec. Gew. = 1,291 bei 10°/15,5°. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2. Wird von absolutem Alkohol zersetzt unter Bildung von Aethylnitrit. Mit K_2CO_3 entsteht KNO_2. Wird von Vitriolöl heftig zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt schnell reducirend. Auch Harnstoff wirkt sehr heftig ein. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von NO und Bildung von Oxalsäure. Mischt sich nicht mit Wasser, zersetzt sich aber damit, namentlich rasch beim Erwärmen. Wendet man hierbei viel Wasser an, so erhält man NO, HNO_3 und Glycerin; bei Anwendung von wenig Wasser resultiren Glycerinsäure und Oxalsäure.

Dasselbe Trinitrit oder Trinitropropan (?) entsteht aus Tribromhydrin $C_3H_5Br_3$ und Silbernitrit (BRACKEBUSCH, *B.* 6, 1290).

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Diallyltetranitrit $C_6H_{10}(NO_2)_4$ s. S. 227.

3. Nitrosylverbindung.

Diazoäthoxan $C_4H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.O.N.N.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Nitrosylsilber Ag.NO und Aethyljodid (ZORN, *B.* 11, 1630). Bei der grofsen Heftigkeit der Reaktion wendet man nur je 5 g AgNO an, welche man mit Sand vermischt. Das Aethyljodid ist durch absoluten Aether zu verdünnen.

Oel. Leichter als Wasser. Explodirt mit gröfster Heftigkeit durch Erwärmung, Schlag oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in

Aether. Dampfdichte = 4,02 (ber. = 4,08). Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren nicht ein. Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein. $(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_6O$. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls Stickstoff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd. $(C_2H_5)_2N_2O_2 = N_2 + C_2H_6O + C_2H_4O$.

4. Salpetersäureester.

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydirend einwirkt, so können die Salpetersäureester nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. Es gelingt dies, wenn man dem Gemenge von Alkohol und Salpetersäure Harnstoff zusetzt (MILLON, *A.* 47, 373). CHAPMAN, SMITH (*Z.* 1868, 174) lassen die Alkohole in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch von 1 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,36) und 3 Vol. koncentrirte H_2SO_4 eintropfen. CHAMPION (*J.* 1874, 315) behandelt die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl. HNO_3 und 2—3 Thln. H_2SO_4. — Die Salpetersäureester der mehratomigen Alkohole erhält man am besten durch Behandeln der Alkohole mit einem Gemenge von koncentrirter Salpetersäure und Vitriolöl (siehe Nitroglycerin). Dies Verfahren kann auch zur Darstellung von Salpetersäureestern der einbasischen Alkohole benutzt werden. — Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpetersäureester unter Explosion.

Verhalten salpetersaurer Ester: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 431.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Methylester $CH_3NO_3 = CH_3.O.NO_2$. *Bildung.* Aus Holzgeist, KNO_3 und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 26). — *Darstellung.* 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (1,31) bis auf $^1/_3$ abdestillirt. Zum Rückstande giefst man 170 ccm CH_4O und 130 ccm HNO_3, destillirt wieder ab und giebt endlich noch 150 ccm CH_4O, 110 ccm HNO_3 und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und destillirt (C. LEA, *J.* 1862, 387).

Bei 66° siedende Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,182 bei 20° (DUMAS, PELIGOT). Bildet mit festem Kali Methyläther $(CH_3)_2O$ (BERTHELOT, *A.* 113, 80). Salpetersäuremethylester wird in der Farbenindustrie anstatt des Methyljodids benutzt. Er explodirt durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Holzgeist verdünnt, explodirt er nicht.

2. Aethylester (Salpeteräther) $NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Weingeist und Salpetersäure, in Gegenwart von Harnstoff (MILLON, *A.* 47, 373). Beim Kochen von Silbernitrat mit $C_2H_5.J$ (oder $C_2H_5.Br$) und Alkohol entsteht kein Salpeteräther, sondern Salpetrigäther und Aldehyd (BERTRAND, *Bl.* 33, 566). $C_2H_5.NO_3 + C_2H_6O = C_2H_5.NO_2 + C_2H_4O + H_2O$. — *Darstellung.* 400 g reine HNO_3 (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit $^1/_{100}$ ihres Gewichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man läfst dann ein Gemisch von 400 g HNO_3 und 300 g Alkohol in dem Mafse in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestillirt (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 220. Vgl. BERTONI, *J.* 1876, 333).

Flüssig, siedet bei 86,3° bei 728,4 mm; spec. Gew. = 1,1322 bei 0°; = 1,1123 bei 15,5° (KOPP, *A.* 98, 367). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Mercaptan: $C_2H_5.NO_3 + 5H_2S = C_2H_5.SH + NH_3 + 3H_2O + S_4$ (E. KOPP, *A.* 64, 320).

Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter entsteht kein freier Salpeterester, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

Glykolchlornitrat (α-Chloräthylester) $C_2H_4ClNO_3 = CH_2.Cl.CH_2.O.NO_2$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 257).

Flüssig. Siedet unzersetzt bei 149—150°; spec. Gew. = 1,378 bei 21°.

Glykolbromonitrat (α-Bromäthylester) $C_2H_4BrNO_3 = CH_2Br.CH_2.O.NO_2$ (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 258).

Siedep.: 164—165°; spec. Gew. = 1,735 bei 8°.

3. Propylester $NO_3.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. *Darstellung.* 25 g Salpetersäure, 15 g Propylalkohol und $2^1/_2$—3 g Harnstoff werden destillirt, bis die Temperatur des Gemisches 95° zeigt, dann giefst man ein Gemenge gleicher Volumen Salpetersäure und Propylalkohol nach, erhitzt, bis die Temperatur des Gemisches auf 105° gestiegen ist, fügt dann wieder gleich viel Säure und Alkohol zu u. s. w. Die Salpetersäure (spec.

Gew. = 1,4) mufs vor der Anwendung mit Harnstoff (6 g auf 1 l) aufgekocht sein (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 421). — Siedep.: 110,5°.

2. Isopropylester. Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 1,054 bei 0°; = 1,036 bei 19° (SILVA, *A.* 154, 256).

Chlorisopropylester $C_3H_6ClNO_3 = CH_3.CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $CH_3.CH_2(OH).CH_2Cl$ und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 263). Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°; spec. Gew. = 1,28 bei 12°.

Dichlornitrohydrine $C_3H_5Cl_2NO_3$. 1. $\alpha\beta$-Dichlorpropylnitrat $CH_2Cl.CHCl.CH_2.NO_3$. *Bildung.* Aus Allylalkoholchlorid $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ und Salpetersäure (HENRY, *J.* 1874, 341). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

2. s-Dichlorisopropylnitrat $CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A.* 155, 167).
Siedet nicht unzersetzt bei 180—190°; spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

Chlorbromnitrohydrin (Chlorbrompropylester) $C_3H_5ClBr.NO_3$. *Bildung.* Durch Lösen von Bromchlorhydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703).
Spec. Gew. = 1,7904 bei 9°.

4. Isobutylester $NO_3.C_4H_9$. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0384 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 433).

5. Isoamylester $NO_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamylalkohol, HNO_3 und Harnstoff (RIECKHER, *J.* 1847/48, 699; P. HOFMANN, *J.* 1847/48, 699).
Siedep.: 147—148°; spec. Gew. = 1,000 bei 7,5° (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 174). Siedep.: 130° (WÜRTZ, *A.* 93, 120).

6. Cetylester $NO_3.C_{16}H_{33}$. Oelige Flüssigkeit; erstarrt bei 10—12°; spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylnitrat $NO_3.C_3H_5$. *Bildung.* Allylbromid C_3H_5Br und $AgNO_3$ (HENRY, 5, 452).
Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

α-Chlorallylnitrat $C_3H_4ClNO_3 = NO_3.CH_2.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus α-Chlorallyljodid und $AgNO_3$ (ROMBURGH, *R.* 1, 238). — Flüssig. Siedep.: 140°. Unlöslich in Wasser.

β-Bromallylnitrat $C_3H_4BrNO_3 = NO_3.CH_2.CH:CHBr$. *Bildung.* Aus β-Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem Silbernitrat (HENRY, *B.* 5, 452).
Siedep.: 140—150°; spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Ester des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Einfach-salpetersaurer Glykolester $C_2H_5NO_4 = OH.CH_2.CH_2.O.NO_2$. *Bildung.* Aus Glykolbromhydrin und $AgNO_3$ (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 243).
Flüssig; in Wasser löslich; spec. Gew. = 1,31 bei 11°.

Zweifach-salpetersaurer Glykolester $C_2H_4N_2O_6 = NO_3.CH_2.CH_2.NO_3$. *Bildung.* Glykol wird bei 0° in Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 253). Man nimmt auf 42 g Glykol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g H_2SO_4 (66° B.) (CHAMPION, *Z.* 1871, 469).
Nicht flüchtige Flüssigkeit. Detonirt durch den Schlag. Spec. Gew. = 1,4837 bei 8°. In Wasser unlöslich.

Aethylennitrat $C_2H_4N_2O_5 = NO.O.CH_2.CH_2.ONO_2$. *Bildung.* Aethylen wird durch ein abgekühltes Gemisch von koncentrirter H_2SO_4 und koncentrirter HNO_3 geleitet (KEKULÉ, *B.* 2, 329).
Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampfstrome wird ein grofser Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und NHO_3 zersetzt. Giebt mit Natronlauge und Natriumamalgam: Glykol und NH_3. Bei der Reduktion tritt aller Stickstoff als NH_3 aus.
Identisch mit zweifach-salpetersaurem Glykolester?

2. Ester des Propylenglykols $C_3H_8O_2$.

Dinitrat $C_3H_6N_2O_6 = CH_3.CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *Bildung.* Man giefst tropfenweise Propylenoxyd in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit koncentrirter H_2SO_4 (HENRY, *A. ch.* [4] 27, 261).

Bleibt bei — 18° flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

Chlordinitrohydrin $C_3H_5ClN_2O_6 = CH_2(NO_3)CH(NO_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure; durch Lösen von Epichlorhydrin in rauchender Salpetersäure bei 0° (HENRY, *A.* 155, 165).

Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9°.

3. Ester der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$.

Dichlorbutylenglykoldinitrat s. Nitroerythrit.

Dibrombutylenglykoldinitrat s. Nitroerythrit.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Glycerinmononitrat $C_3H_7NO_5 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.O.NO_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. HNO_3, 3 Thle. H_2O) (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 118).

Flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch den Schlag.

Glycerintrinitrat (Nitroglycerin) $C_3H_5N_3O_9 = NO_3.CH_2.CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Glycerin in Salpeterschwefelsäure (SOBRERO, *A.* 64, 398; WILLIAMSON, *A.* 92, 305). — *Darstellung.* Man löst 100 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66° B.) und trägt die Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48° B.) und 300 g Schwefelsäure (66°) ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet über Schwefelsäure oder bei 30—40° (BOUTMY, FAUCHER, *Bl.* 27, 383).

Blassgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,60 bei 15° (DE VRY, *J.* 1855, 626). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem. Krystallisirt bei — 20° in langen Nadeln. Schmeckt zuckerig, brennend gewürzhaft. Giftig; selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande beständig. Schlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxalsäure, Glycerinsäure, HNO_2 (MÜLLER, W. DE LA RUE, *A.* 109, 122). Explodirt heftig durch Stofs oder Schlag (DE VRY, *J.* 1855, 626), beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, *Z.* 1871, 351). Das krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. In absolutem Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht ausgegossen, brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft es ohne Geräusch. Wird von Kali in Salpeter und Glycerin zerlegt (WILLIAMSON). Wendet man alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, SCHWAB, *B.* 11, 192). Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, *J.* 1864, 494).

Analyse des Nitroglycerins: ADOR, SAUER, *Fr.* 17, 153. — *Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit.* Man übergiefst 0,35 g der Substanz mit 5 ccm koncentrirter Schwefelsäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt wird. Es bildet sich Stickoxyd, das man dem Volumen nach bestimmt (HEMPEL, *Fr.* 20, 85; HESS, *Fr.* 22, 128). Modifikation des HEMPEL'schen Apparates: HAMPE, *Fr.* 23, 575. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schiefsbaumwolle u. s. w.

Anwendung zur Darstellung von Sprengstoffen. Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnirte Kieselguhr.

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

1. Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$.

Nitroerythrit $C_4H_6N_4O_{12} = NO_3.CH_2.CH(NO_3)CH(NO_3).CH_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Erythrit in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Durch Zugiefsen von gleich viel koncentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226).

Grofse Blätter (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 61°. Detonirt durch den Schlag. Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 302).

Erythritdinitrodichlorhydrin $C_4H_6Cl_2N_2O_6 = CH_2Cl.CH(NO_3)CH(NO_3).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Das Erythritdichlorhydrin wird in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure eingetragen (CHAMPION, *Z.* 1871, 349). Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60°.

Erythritdinitrodibromhydrin $C_4H_6Br_2N_2O_6 = CH_2Br.CH(NO_3).CH(NO_3).CH_2Br$(?). *Darstellung.* Wie die analoge Chlorverbindung (CHAMPION, *Z.* 1871, 348).
Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75°.

2. Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O_4$.

Dichlorhexinalkoholtetranitrat s. S. 323.

Dibromhexinalkoholtetranitrat s. Mannit S. 323.

Chlorbromhexinalkoholtetranitrat s. S. 323.

f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$.

Quercitpentanitrat $C_6H_7N_5O_{15} = C_6H_7(NO_3)_5$. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch viel überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN, *A.* 190, 288).
Harz. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Giebt beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub allen Stickstoff als Ammoniak ab.

g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

1. Ester des Mannits $C_6H_{14}O_6$.

Mannitpentanitrat $C_6H_9N_5O_{16} = C_6H_9(NO_3)_5O$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitromannitan, beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). — *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, giefst den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet die ätherische Lösung. Erst krystallisirt das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge wird durch Wasser Nitromannitan gefällt.
Lange Nadeln. Schmelzp.: 77—79°. Rechtsdrehend. Verpufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wasser von 60°; in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aether bei 9°. Giebt beim Behandeln mit Schwefelammonium Mannit.

Mannithexanitrat (Nitromannit) $C_6H_8N_6O_{18} = NO_3.CH_2(CH.NO_3)_4.CH_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mannit mit Salpeterschwefelsäure (DOMONTE, MENARD, *J.* 1847/48, 1145; SOBRERO, *A.* 64, 397). — *Darstellung.* Man übergiefst in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), giefst die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt 10 Thle. koncentrirte Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Trichter gebracht und, nach dem Abtropfen der Säure, in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser und dann mit heifser Sodalösung gewaschen. Schliefslich krystallisirt man das Produkt aus Alkohol um (SOKOLOW, *Ж.* 11, 136; STRECKER, *A.* 73, 62).
Nadeln. Spec. Gew. = 1,604 bei 0° (SOKOLOW). Schmelzp.: 108° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 125), 112—113° (SOKOLOW). Löst sich bei 12,8° in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei 9° in 24,4 Thln. Aether (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). Rechtsdrehend; in einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 100 Thln. absolutem Alkohol ist $[\alpha]_D = +12,4°$ (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 267). Zersetzt sich bei, vorsichtigem Erhitzen, ruhig. Verpufft stark, wenn es auf glühende Kohlen geworfen wird. Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt mit koncentrirter Schwefelsäure Salpetersäure. Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 251), Essigsäure und Eisen (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 1864, 584) zu Mannit reducirt.

Mannitantetranitrat $C_6H_8N_4O_{13} = C_6H_8(NO_3)_4O$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Mannitpentanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). — Syrup, dünnflüssig bei 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt bei längerer Behandlung mit alkoholischem Kali syrupförmiges Mannitan $C_6H_{10}O_5$.

Nitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 126).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schwach rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. Schmelzp.: 148°. Noch weniger löslich als das Nitrodichlorhydrin (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 127).

2. Ester des Dulcits $C_6H_{14}O_6$.

Dulcithexanitrat (Nitrodulcit) $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 5 Thln. Salpetersäure und setzt 10 Thle. conc. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *J.* 1860, 522). — Man reibt Dulcit mit Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung an und fügt dann Salpeterschwefelsäure [1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu (CHAMPION, *Bl.* 22, 179).

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,5° (B.). Zersetzt sich rasch bei 30—45° unter Entwickelung von Salpetersäure und Bildung von Nitrodulcitan $C_6H_6(NO_3)_4$ (?), das bei 120—130° schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist als Nitrodulcit.

Dulcitnitrodichlorhydrin $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Lösen von 1 Thl. Dulcitdichlorhydrin in 2½ Thln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge Schwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 192).

Blättchen oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol.

Dulcitnitrodibromhydrin $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$. *Bildung.* Aus Dulcitdibromhydrin und Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 193).

Krystalle. Schmelzp.: 100°. Verpufft nur sehr schwer auf dem Ambos.

Dulcitnitrochlorbromhydrin $C_6H_8ClBrN_4O_{12} = C_6H_8ClBr(NO_3)_4$. Krystalle. Schmelzp.: 115° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 194).

3. Ester des Isodulcits $C_6H_{14}O_6$.

Nitroisodulcitan $C_6H_9N_3O_{11} = C_6H_9(NO_3)_3O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Isodulcit in Salpeterschwefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 364).

Amorph. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer. Schmilzt unter 100°.

B. Ester mehrbasischer Säuren.

1. Ester der unterschwefligen Säure.

Die Natriumsalze der alkylunterschwefligen Säure entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumhyposulfit. Die Reaktion gelingt mit Methyljodid, Aethyljodid, Propyljodid, Isobutyljodid und Isoamyljodid. Sie gelingt nicht mit $CHCl_3$, CHJ_3, CCl_4, Aethylidenchlorid, Propylbromid, Isopropyljodid und Allyljodid (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1938). — Die Natriumsalze krystallisiren sehr gut; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zerfallen sie in Alkyldisulfide, SO_2 und Glaubersalz. $2C_nH_{2n+1}.S.SO_3Na = (C_nH_{2n+1})_2S_2 + Na_2S_2O_6 = (C_nH_{2n+1})_2S + SO_2 + Na_2SO_4$.

1. Methylunterschweflige Säure $CH_4S_2O_3 = CH_3.S.SO_3H$. Das Natriumsalz krystallisirt gut (SPRING, LEGROS).

2. Aethylunterschweflige Säure $C_2H_6S_2O_3 = C_2H_5.S.SO_2.OH$. *Bildung.* Das Natronsalz entsteht beim Kochen von $C_2H_5.Br$ mit einer Lösung von $Na_2S_2O_3$ (BUNTE, *B.* 7, 646). Durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan und Na_2SO_3 (SPRING, *B.* 7, 1162). Aus Aehylsulfid und koncentrirter H_2SO_4 (?) (SMITH, *J.* 1869, 352).

Das Natronsalz bildet sechsseitige Blättchen; es zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in Mercaptan und Natriumsulfit. Bei der trockenen Destillation giebt es Aethyldisulfid und dithionsaures Natron (resp. $SO_2 + Na_2SO_4$). Es giebt mit $HgCl_2$ einen weißen Nieder-

schlag, der rasch in $C_2H_5.SHgCl$ übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entsteht Mercaptan und schwefligsaures Salz. Das Natronsalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid $C_2H_5.S_2O_2Cl$, das sich aber beim Erwärmen zersetzt: $2C_2H_5.S_2O_2Cl = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + SO_2Cl_2$ (SPRING). Nach RAMSAY (*B.* 8, 764) soll bei dieser Reaktion $POCl_3$ und $(C_2H_5)_2S_2$, aber kein SO_2Cl_2 auftreten. — $Ba.(C_2H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Rechteckige Tafeln (SMITH).

3. Propylunterschweflige Säure. $C_3H_7S.SO_3Na + 5H_2O$ (SPRING, LEGROS).

4. Isobutylunterschweflige Säure. $C_4H_9S.SO_3Na + H_2O$ (SPRING, LEGROS).

5. Isoamylunterschweflige Säure. Das Salz $Na.C_5H_{11}S_2O_3 + 2H_2O$ krystallisirt in großen Blättern (SPRING, LEGROS).

2. Ester der schwefligen Säure.

Die neutralen Ester der schwefligen Säure $SO(OC_2H_5)_2$ entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole und auch bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohole.

$$SO.Cl_2 + 2C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl$$
$$S_2Cl_2 + 3CH_3.OH = SO(OCH_3)_2 + HCl + CH_3Cl + H_2S.$$

Die neutralen schwefligsauren Ester sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien leicht in Alkohole und Alkalisulfite zerlegt werden. Dabei entstehen, als Zwischenprodukt, sehr unbeständige saure Ester (Estersäuren).

$$SO(OC_2H_5)_2 + KOH = KO.SO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Eine Reihe isomerer Verbindungen leitet sich von den schwefligsauren Salzen ab, durch Vertretung der Metalle durch Alkoholradikale. In diesen isomeren Verbindungen ist ein Alkoholradikal direkt mit dem Schwefel verbunden, während in den Schwefligsäureestern die Radikale nur an Sauerstoff gebunden sind. Man hat also z. B. das mit dem obigen isomere Salz $C_2H_5.SO_2.OK$. Diese Verbindungen sind als Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe später beschrieben.

1. Ester des Methylalkohols CH_4O.

Dimethylester (Dimethylsulfit) $C_2H_6SO_3 = SO(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Holzgeist und Cl_2S_2 (CARIUS, *A.* 110, 209; 111, 96).

Bei 121,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0456 bei 16,2°/4°.

2. Ester des Aethylalkohols C_2H_6O.

Monoäthylester (äthylschweflige Säure) $C_2H_6SO_3 = OH.SO.OC_2H_5$. Ihr Kaliumsalz $KO.SO.OC_2H_5$ erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Diäthylesters mit Kali, in der Kälte (WARLITZ, *A.* 143, 75). Es krystallisirt in Schuppen; ist sehr unbeständig.

Beim Behandeln des Schwefligsäurediäthylester mit PCl_5 entsteht das **Chlorid der äthylschwefligen Säure** $Cl.SO.OC_2H_5$. Es siedet bei 122°, zerfällt mit Wasser in HCl, SO_2 und Alkohol und giebt mit PCl_5 bei 180° Thionylchlorid und Aethylchlorid (MICHAELIS, SCHUMANN, *B.* 7, 1074). $SO(OC_2H_5)Cl + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3 + C_2H_5Cl$.

Diäthylester (Diäthylsulfit) $C_4H_{10}SO_3 = SO(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man lässt 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destillirt. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktionnirt (WARLITZ, *A.* 143, 74).

Siedet bei 161,3°; spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, *A.* 110, 221. Zerfällt bei 200° in SO_2 und $(C_2H_5)_2O$ (PRINZ, *A.* 223, 374). Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_2H_5O.SOCl$ (?) (MICHAELIS, WAGNER, *B.* 7, 1074), das bei der Destillation in C_2H_5Cl und SO_2 zerfällt (GEUTHER, *A.* 224, 223). Diäthylsulfit setzt sich mit $SOCl_2$, bei 120°, um in SO_2 und C_2H_5Cl (GEUTHER).

3. Schwefelsäureester.

Neutrale Schwefelsäureester entstehen 1. beim Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodiden; 2. bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst Chloride der Aetherschwefelsäuren entstehen (vgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 158) $SO_2.Cl_2 + 2CH_3.OH = CH_3O.SO_2.Cl + CH_3.OH + HCl = CH_3O.SO_2.OCH_3 + 2HCl$;

3. durch Destillation der Aetherschwefelsäuren: $2CH_3.HSO_4 = SO_4(CH_3)_2 + H_2SO_4$; 4. bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alkohole. Die frühere Darstellungsweise — Einwirkung von SO_3 auf die Aether $(C_nH_{2n+1})_2O$ — giebt nur Gemenge von Schwefelsäureestern und den isomeren Isäthionsäureestern.

Die Schwefelsäureester der niederen Alkohole sind Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser lösen und von Wasser nur langsam zerlegt werden. Sie werden von NH_3 und Alkoholbasen heftig angegriffen. Lässt man auf den Ester (in Gegenwart von Aether oder Benzol) eine Amidbase im Ueberschuss einwirken, so entsteht nur das ätherschwefelsaure Salz einer Imidbase; ist der schwefelsaure Ester im Ueberschuss, so entstehen ätherschwefelsaure Salze wesentlich von Ammoniumbasen (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701).

Die sauren Schwefelsäureester (Aetherschwefelsäuren) stellt man durch einfaches Zusammenmischen der primären Alkohole mit Vitriolöl dar. Sekundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren. Die Aetherschwefelsäuren und ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfallen die Salze, und noch viel leichter die freien Säuren, in H_2SO_4 und Alkohole.

Die neutralen Schwefelsäureester verbinden sich mit den Salzen der Isäthionsäure Essigsulfonsäure und Benzoësulfonsäure zu ziemlich beständigen, gut krystallisirten Additionsprodukten. Man erhält dieselben durch mehrtägiges Stehenlassen eines äquivalenten Gemisches von Isäthionsäure u. s. w. und Vitriolöl mit überschüssigen Alkoholen und Neutralisiren der Lösung durch Carbonate. Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Sulfate, Alkohole und Isäthionsäure u. s. w. $[OH.C_2H_4.SO_3Na + (CH_3)_2SO_4] + 2H_2O = NaHSO_4 + 2CH_3.OH + OH.C_2H_4.SO_3H$. — Methylsulfonsäure $CH_3.SO_3H$ (NITHACK, *A.* 218, 283) und Benzolsulfonsäure (ENGELCKE, *A.* 218, 281) liefern dergleichen Additionsprodukte nicht.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Methylschwefelsäure $CH_4SO_4 = CH_3O.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Holzgeist und H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 40) oder SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. koncentrirter H_2SO_4, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$.

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei — 30° nicht erstarrt (CLAESSON). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillation in H_2SO_4 und Dimethylsulfat (CL.).

Salze: KANE, *A.* 20, 190. — $K.CH_3.SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Zerfliefsliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 552). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *Ж.* 16, 24. — $Ca\bar{A}_2$. Zerfliefsliche Oktaëder. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,273 bei 19,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 41). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, zerfliefsliche Prismen. — $(UrO_2).(CH_3SO_4)_2 + H_2O$. Zerfliefsliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231).

Bei der Zerlegung des Dimethylsulfates mit Wasser soll eine beständigere Modifikation der Methylschwefelsäure entstehen (?) (CHURCH, *J.* 1855, 598).

Chlorid der Methylschwefelsäure $Cl.SO_2.OCH_3$. *Bildung.* Man tröpfelt ein Molekül Holzgeist auf ein Molekül $SO_2.Cl_2$ (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 32).

Heftig riechendes Oel, nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt mit Wasser in Methylschwefelsäure und HCl.

Dimethylester (Dimethylsulfat) $C_2H_6SO_4 = SO_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Holzgeist mit 8—10 Thln. koncentrirter H_2SO_4 (DUMAS, PELIGOT); bei der Destillation von Methylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244). — *Darstellung.* Man destillirt wasserfreie Methylschwefelsäure im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699). — Oel, siedet unzersetzt bei 188°; spec. Gew. = 1,324 bei 22°. Beim Eintropfen des Aethers in überschüssiges, ätherisches Ammoniak, entsteht methylschwefelsaures Methylamin. $SO_4(CH_3)_2 + NH_3 = CH_3.SO_4.N(CH_3)H_3$. Bei überschüssigem Schwefelsäuredimethylester verläuft die Reaktion wie bei Diäthylsulfat.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure) $C_2H_6SO_4 = C_2H_5O.SO_2.OH$. *Bildung.* Wurde zuerst von DABIT (*Crell's Ann.* [1802] 1, 394) und dann von SERTUERNER (*Gilbert's Ann.* 60, 53; 64, 67) 1818—1820 beobachtet. Wurde genauer untersucht von

HEEREN, *P.* 7, 193; HENNEL, *P.* 9, 12; 14, 273; SERULLAS, *P.* 15, 20; LIEBIG, WÖHLER, *P.* 22, 487; MAGNUS, *A.* 6, 152; LIEBIG, *A.* 9, 17, 32; 13, 32, 38; MARCHAND, *A.* 12, 248; 13, 28; DUMAS, BOULLAY, *P.* 12, 99. — Bei der Absorption von Aethylen durch Schwefelsäure (HENNEL, *P.* 14, 282; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 43, 385). Beim Erwärmen von Aether $(C_2H_5)_2O$ mit koncentrirter H_2SO_4 (HENNEL; MAGNUS, *P.* 27, 386). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* 151, 249). Aus SO_3HCl und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 245). — *Darstellung.* Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und koncentrirte H_2SO_4 und lässt das Gemisch vier Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* 19, 295). Hierbei gehen höchstens 59 % der angewandten H_2SO_4 in Aethylschwefelsäure über (BERTHELOT). Bei Anwendung von drei Molekülen Alkohol auf ein Molekül Schwefelsäure entstehen bis zu 77,4 % Aethylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 246). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $BaCO_3$, $PbCO_3$ oder $CaCO_3$.

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit H_2S. Sie bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei 16°. Mit Wasser gekocht, zerfällt sie in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° zerfällt sie in H_2SO_4 und Aether.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich (Unterschied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In koncentrirter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, Sulfat und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres Weinöl", aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl" abscheidet (s. S. 154). — Verhalten der Salze zu Salzsäuregas: KÖHLER, *B.* 11, 1929.

Salze: MARCHAND, *P.* 32, 456; 41, 595. — $NH_4.C_2H_5SO_4$ (M.; REGNAULT, *A.* 25, 41). — $Li.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $Na.C_2H_5SO_4 + H_2O$. — $K.C_2H_5.SO_4$. Krystallisirt in wasserfreien, monoklinen Tafeln; löst sich in 0,8 Thln. H_2O bei 17° (SCHABUS, *J.* 1854, 560; MARIGNAC, *J.* 1855, 608). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *Ж.* 16, 124. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Schuppen (SCHABUS), löslich in 0,8 Thln. Wasser bei 17° (M.). — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystallblätter (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,080 bei 21,7° (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löslich in 0,92 Thln. Wasser von 17° (M.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse rhombische Tafeln; — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Amorph, löslich in 0,54 Thln. Wasser bei 17°. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

Chlorid der Aethylschwefelsäure $C_2H_5O.SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus Aethylchlorid und SO_3 (neben isomeren Verbindungen) (S. 172). Beim Eintröpfeln von $SO_2.Cl_2$ in Alkohol. (Giefst man umgekehrt SO_2Cl_2 in Alkohol, so entsteht Diäthylsulfat) (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und PCl_5 (PURGOLD, *B.* 6, 505). Aus Chlorameisensäureäthylester mit rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und SO_3HCl (MÜLLER, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid $SO_4H.(C_2H_4).SO_2Cl$.

Flüssig. Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Siedet nicht unzersetzt bei 151—154° (kor.) (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersetzt bei 93—95° bei 100 mm (MÜLLER). Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in HCl, H_2SO_4 und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Giefst man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entweicht Methylchlorid, resp. C_2H_5Cl, und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden C_2H_5Cl und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Diäthylsulfat (Cl.).

Amid der Aethylschwefelsäure (?) $C_2H_5.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 567). — Sehr zerfliefsliche, grofse Tafeln.

Bromäthylschwefelsäure $CH_2Br.CH_2.OSO_2.OH$ (?). *Bildung.* Aus Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$ und SO_3 (WROBLEWSKY, *Z.* 1868, 563). — Das Baryumsalz ist wasserfrei. Es zersetzt sich bei enthaltendem Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von $BaSO_4$, ohne dass dabei aber zugleich Glykol gebildet wird (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1370). — Das Bleisalz $(C_2H_4BrSO_4)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässerigen Lösung, $PbSO_4$ ab.

Isobromäthylschwefelsäure (?) $CH_2Br.CH_2O.SO_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1369). — Das Baryumsalz krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser. Es ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in $BaSO_4$, HBr und Glykol.

Schwefelsäurediäthylester (Diäthylsulfat) $C_4H_{10}SO_4 = SO_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_3 in absoluten Aether (WETHERILL, *A.* 66, 117), neben Aethion-

säureester und wenig Methionsäureester. Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nur wenig Diäthylsulfat. Dieses bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2Cl$ und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 257). (Siehe schweres Weinöl S. 154). Aus Silbersulfat und Aethyljodid (STEMPNEWSKY, *B.* 11, 514). — *Darstellung.* Man destillirt möglichst langsam, im Vakuum, ein Gemisch von 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Vol. Vitriolöl (VILLIERS, *Bl.* 34, 26). — Man mischt absoluten Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, zieht den gebildeten Aether mit $CHCl_3$ aus und destillirt das Produkt im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699).

Flüssig. Riecht nach Pfeffermünzöl. Siedet nicht unzersetzt bei 208° (i. D.). Destillirt im Vakuum unzersetzt (CLAESSON). Siedep.: 113,5° bei 31 mm; 118° bei 40 mm; 120,5° bei 45 mm (V.). Krystallisirt und schmilzt gegen — 24,5° (V.). Spec. Gew. = 1,1837 bei 19° (CL.). Unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser äufserst langsam zersetzt. Beim Kochen damit entstehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aether und Aethylschwefelsäure gebildet. Zerfällt mit warmem Barytwasser sofort in Alkohol und äthylschwefelsaures Baryum (V.). Leitet man Ammoniakgas in eine Benzollösung des Esters, so entstehen äthylschwefelsaure Salze von NH_3, Aethylamin und Teträthyliumoxydhydrat (CLAESSON, LUNDVALL). $5(C_2H_5)_2SO_4 + 5NH_3 = N(C_2H_5)_4.SO_4.C_2H_5 + N(C_2H_5)H_3.SO_4.C_2H_5 + 3NH_4.SO_4.C_2H_5$. Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Aethionsäureester und Methionsäureester (R. HÜBNER, *A.* 223, 208).

Dibromdiätylsulfat $C_4H_8Br_2SO_4 = (CH_2Br.CH_2)_2.SO_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol (BEILSTEIN, WIEGAND, *A.* 15, 1369).

Schweres, nicht unzersetzt siedendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromäthylschwefelsäure und endlich in HBr, H_2SO_4 und Glykol.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Propylschwefelsäure $C_3H_8SO_4 = C_3H_7.HSO_4$ (CHANCEL, *J.* 1853, 504). — K.A. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (C. SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

Dipropylsulfat $(C_3H_7)_2SO_4$ (?). Entsteht aus Propylalkohol und SO_3HCl (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 162). — Oel.

4. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$.

Butylschwefelsäure (normale) $C_4H_{10}SO_4 = C_4H_9.HSO_4$. Baryumsalz $(C_4H_9SO_4)_2Ba + H_2O$. Blättchen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 116). Spec. Gew. = 1,778 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506).

Isobutylschwefelsäurechlorid $C_4H_9SO_3Cl = C_4H_9O.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus Isobutylalkohol und SO_2Cl_2 (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 34).

Flüssig; giebt bei der Einwirkung von Holzgeist **schwefelsauren Methylisobutylester** $SO_2(OC_4H_9)(OCH_3)$ (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. Ebenso erhält man mit Aethylalkohol **schwefelsauren Aethylisobutylester** $SO_2(OC_4H_9)(OC_2H_5)$ (?), der durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). Es bleibt demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

5. Derivate der Alkohole $C_5H_{12}O$.

Isoamylschwefelsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{11}.HSO_4$. Dünner Syrup (CAHOURS, *A.* 30, 291).

Salze: KEKULÉ, *A.* 75, 275; CAHOURS. $NH_4.C_5H_{11}SO_4$. — $Na.A + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $K.A + \frac{1}{2}H_2O$. Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen; hält $1H_2O$ (C.). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei 21,2° (CLARKE, *B.* 11, 1506). 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 9,7 Thle. Salz (BALBIANO, *B.* 9, 1437). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. $Hg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Diisoamylsulfat $C_{10}H_{22}SO_4 = SO_2(OC_5H_{11})_2$ entsteht beim Durchleiten von SO_2 durch erwärmtes Isoamylnitrit (CHAPMAN, *B.* 3, 920). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

6. Oktylschwefelsäuren $C_8H_{18}SO_4 = C_8H_{17}.HSO_4$. 1. Aus normalem Oktylalkohol (MÖSLINGER, *A.* 185, 62). — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heifsem Wasser schwer löslich sind.

2. Aus Methylhexylcarbinol (BOUIS, *A.* 92, 397). — $K.C_8H_{17}.SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$.

7. Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}SO_4 = C_{16}H_{33}.HSO_4$. *Bildung.* Aus Aethal und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 19, 293). — *Darstellung:* HEINTZ, *J.* 1857, 445; KÖHLER, *J.* 1856, 579). — $K.C_{16}H_{33}.SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

1. Allylschwefelsäure $C_3H_6SO_4 = C_3H_5O.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Allylalkohol und Vitriolöl (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 293). — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Krystalle.

2. Hexenylschwefelsäure $C_6H_{11}O.SO_2.OH$ s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ S. 263.

c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

1. Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$.

Glykolschwefelsäure $C_2H_6SO_5 = OH.CH_2.CH_2.O.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* 112, 146) oder Glykolchlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* 3, 735) und koncentrirter Schwefelsäure bei 150°. — Das Baryumsalz $(C_2H_5SO_5)_2Ba$ krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei 100°.

Chlorid der Glykolschwefelsäure $C_2H_5SO_4Cl = OH.C_2H_4.O.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus Glykol und SO_2Cl_2 (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 342).

Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Aether. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heifsem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

Glykoldischwefelsäure $C_2H_6S_2O_8 = \frac{CH_2.O.SO_2.HO}{CH_2.O.SO_2.HO}$. *Bildung.* Aus Glykol und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2).

Dicker Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich; sie krystallisiren meistens nicht oder undeutlich.

$K_2.C_2H_4S_2O_8$. Prismen. — $Ba.C_2H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln.

2. Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$.

Chlorhydrinschwefelsäure (Chlorpropylenglykolschwefelsäure) $C_3H_7ClSO_5 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2O.SO_2.OH$(?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). — Dickes Oel.

Nitrochlorhydrinschwefelsäure $C_3H_6NClSO_7 = CH_2Cl.CH(NO_3).CH_2.SO_4H$ (?). *Bildung.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäure; aus Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703).

Dicke, zähe Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerinschwefelsäure $C_3H_8SO_6 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2O.SO_2.OH$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* 19, 211).

Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich, beim Koncentriren, in ihre Komponenten. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar.

$Ca.(C_3H_7SO_6)_2$. Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, *A.* 20, 48).

Glycerindischwefelsäure $C_3H_8S_2O_9 = OH.C_3H_5(HSO_4)_2$. *Bildung.* Entsteht aus Glycerintrischwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 6).

Die Säure und ihre Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischwefelsäure.

Glycerintrischwefelsäure $C_3H_8S_3O_{12} = OH.SO_2.O.CH_2.CH(SO_4H).CH_2.O.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid $SO_2(OH)Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 4).

Sehr hygroskopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung von freier Schwefelsäure. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser völlig in Glycerin

und Schwefelsäure. Die Salze sind amorph und werden aus der wässerigen Lösung durch Alkohol öl- oder terpentinartig gefällt.

$Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$. *Darstellung.* Durch Sättigen der Säure bei 0° mit $BaCO_3$. — Wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol pulverig.

e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$.

Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$.

Erythritschwefelsäure $C_8H_{14}S_3O_{14} = C_8H_{11}O_2(SO_4H)_3$. *Bildung.* 1 Thl. Erythrit wird mit 20—30 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 60—70° erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329).

Dreibasische Säure. — $Ca_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Zerfliefsliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol. Schmilzt bei 105° unter Abscheidung von Gyps. — $Ba_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$. Leicht in Wasser lösliches Pulver. — $Pb_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 12H_2O$. Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergiefsen mit Alkohol krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure.

Erythrittetraschwefelsäure $C_4H_{10}S_4O_{16} = C_4H_6(HSO_4)_4$. *Bildung.* Aus Erythrit und Schwefelsäurechlorid $(OH)SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7).

Sehr zerfliefsliche, kleine Prismen. Zerfällt bei längerem Digeriren mit Wasser in Erythrit und Schwefelsäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

$K_4.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Zersetzt sich nicht bei 100°. — $Ba_2.C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser und Säuren.

f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$.

Quercitschwefelsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Quercit mit koncentrirter Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* 5, 845). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Die Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz mit Wasser im Rohr auf 120—125°, so fällt $BaSO_4$ aus, und aus der Lösung kann ein in Nadeln oder Prismen krystallisirender Zucker ($C_6H_{14}O_6$?) erhalten werden, der verschieden von Quercit ist.

g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

1. Derivate des Mannits $C_6H_{14}O_6$.

Mannitdischwefelsäure $C_6H_{14}S_2O_{12} = C_6H_{12}O_4(SO_4H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mannit in koncentrirter Schwefelsäure (FAVRE, *Berz. Jahresb.* 25, 560). — Die freie Säure zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Schwefelsäure. Sie fällt nicht Baryum- oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12}.2PbO$.

Mannittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mannit in koncentrirter Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 51, 135). Sehr unbeständig. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Mannit und Schwefelsäure. In gleicher Weise zersetzen sich die Salze. — $Na_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. — $K_3.C_6H_{11}S_3O_{15}$. Zerfliefsliches Gummi. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Krystallpulver gefällt. — $Pb_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$. Amorph, zerfliefslich.

Mannittetraschwefelsäure $C_6H_{14}S_4O_{18} = C_6H_{10}O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Stehen einer wässerigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. — $Ba_2.C_6H_{10}S_4O_{18}$. Fällt aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, ölig aus und wird bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol pulverig.

Mannithexaschwefelsäure $C_6H_{14}S_6O_{24} = C_6H_8(HSO_4)_6$. *Bildung.* Aus Mannit und Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ bei 0° (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10).

Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung giebt, schon in der Kälte, einen Theil der Schwefelsäure ab und hält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser äufserst leicht löslich. Sie werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol feste Form an. — $Ca_3.C_6H_8S_6O_{24}$. — $Ba_3.C_6H_8S_6O_{24} + 5H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, ölig gefällt. Der Niederschlag wird bald krystallinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei 100°.

2. Derivate des Dulcits $C_6H_{14}O_6$.

Dulcittrischwefelsäure $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dulcit in Vitriolöl (EICHLER, *J.* 1856, 666). — $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ (bei 40—50°). Leicht löslich, gummiartig.

Dulcitanpentaschwefelsäure $C_6H_{12}S_5O_{20} = C_6H_7(HSO_4)_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2.Cl$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 15). — Syrup. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Schwefelsäure und Dulcitan. — $Ba_5(C_6H_7S_5O_{20})_2 + 6H_2O$. Pulver.

4. Selensäureester.

Aethylselensäure $C_2H_6SeO_4 = C_2H_5O.SeO_2.OH$. *Bildung.* Aus Selensäure und Alkohol (FABIAN, *A. Spl.* 1, 244). — Sehr unbeständig; von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten. Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisiren. — $K.C_2H_5.SeO_4$. Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Sr.\bar{A}_2$ Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen.

5. Phosphorigsäureester.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Methylphosphorige Säure $CH_5PO_3 = CH_3O.P(OH)_2$. *Bildung.* Aus Holzgeist und PCl_3 (SCHIFF, *A.* 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit Aether. Die Salze zerfallen beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen ihrer wässerigen Lösung in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph.
$Ca(CH_3.PHO_3)_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$.

Trimethylphosphitplatinchlorür $C_3H_9PCl_2O_3Pt = (CH_3)_3PO_3.PtCl_2$. *Bildung.* Aus Holzgeist und $PCl_3.PtCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Orangegelbe Nadeln. $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2$; — $2(CH_3)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$ (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 157).

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Aethylphosphorige Säure $C_2H_7PO_3 = C_2H_5O.P(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst tropfenweise PCl_3 in überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vakuum und sättigt mit $BaCO_3$ (WÜRTZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Ba(C_2H_5.PHO_3)_2$. Amorph. — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid der äthylphosphorigen Säure $C_2H_5POCl_2$. *Bildung.* Aus PCl_3 und absolutem Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus PCl_3 und Phosphorigsäuretriäthylester; durch überschüssigen Phosphorigsäureester tritt Zersetzung in C_2H_5Cl, P und $(C_2H_5)_3PO_4$ ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205).

Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° (kor.); spec. Gew. = 1,30526 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 346. Zerfällt mit Wasser in HCl, Alkohol und H_3PO_3. Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5POCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br$. Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in C_2H_5Cl, P, PCl_3 und P_2O_5 (CHAMBON). PCl_5 bildet $POCl_3$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 206).

Das Chlorid der diäthylphosphorigen Säure $(C_2H_5)_2PO_2Cl$ — eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol. PCl_3 auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Aethylchlorid und das Chlorid der Aethylphosphorsäure $C_2H_5.PO_2Cl_2$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

Diäthylpyrophosphorige Säure. Das Zinksalz $(C_2H_5)_2P_2O_5Zn$ entsteht aus Zinkäthyl und P_2O_5 bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266). Vgl. Triäthylphosphit.

Triäthylester (Triäthylphosphit) $C_6H_{15}PO_3 = P(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus PCl_3 und absolutem Alkohol oder Natriumalkoholate (RAILTON, *A.* 92, 348). — *Darstellung.* Bei 180—200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen und tropfenweise mit PCl_3 versetzt. Man dekantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und destillirt im Oelbade, indem fortwährend trockener Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (ZIMMERMANN, *A.* 175, 10).

Eigenthümlich ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedet bei 191° (bei 188° im Wasserstoffstrome); spec. Gew. = 1,075 (R.). Zerfällt mit Kalilauge in Alkohol und phosphorigsaures Salz. Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in Triäthylphosphat übergehend. PCl_5

bildet: $PO(OC_2H_5)Cl_2$, PCl_3 und C_2H_5Cl (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 207). Brom wirkt ein unter Bildung von Diäthylphosphorsäurebromid. $P(C_2H_5)_3O_3 + Br_2 = C_2H_5Br + (C_2H_5O)_2POBr$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269).

Verhalten des Triäthylphosphits: ZIMMERMANN. — Beim Behandeln des Triäthylphosphits mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz der diäthylphosphorigen Säure $[(C_2H_5)_2PO_3]_2Ba$, und durch mehr Baryt ein amorphes Salz, wahrscheinlich $(C_2H_5)PO_3Ba$ (RAILTON).

Triäthylphosphitplatinchlorür $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. *Bildung.* Aus $PCl_3.PtCl_2$ (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit PCl_5 gebildet wird) und absolutem Alkohol (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101).

Gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silberlösung, erst beim Kochen, alles Chlor als AgCl gefällt. Zerfällt mit PCl_5 in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und $PCl_3.PtCl_2$ (POMEY, *Bl.* 35, 420). Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom. Die Lösung der Verbindung in Aether absorbirt C_2H_4, CO, wobei die öligen Körper $2[(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2].C_2H_4$ (s. S. 143) und $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.CO$ entstehen. Ebenso erhält man die ölige Verbindung $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.PCl_3$, welche sich mit absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und $2(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2$. — Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphitplatinchlorürs fällt Ammoniakgas farblose Krystalle von $(C_2H_5)_3PO_3.PtCl_2.2NH_3$. — Verhalten von $(C_2H_5O)_3P.PtCl_2$ gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 u. 148.

$2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2$ Prismen. — $2[(C_2H_5)_3PO_3].PtCl_2.2NH_3$ (SCH., *Bl.* 18, 158). — $2P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.Br_2$. Dunkelgelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

$P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$. *Bildung.* Aus $PCl_3.2PtCl_2$ und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). Geht beim Behandeln mit Anilin in $2C_6H_7N.PtCl_2$ über.

Triäthylphosphitplatinchlorid $P(OC_2H_5)_3.PtCl_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2$ in CCl_4 (POMEY, *Bl.* 35, 421).

Gelber Niederschlag; wird durch Feuchtigkeit sofort zersetzt.

Bromid $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.Br_2$. *Darstellung.* Wie das Chlorid (POMEY).

Rother, pulveriger Niederschlag.

$2P(OC_2H_5)_3.PtCl_2Br_2$. Dunkelgelb. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

Perthiophosphorigsäuretriäthylester $C_6H_{15}PS_3 = P(S.C_2H_5)_3$. Entsteht, neben dem Chlorid der äthylthiophosphorigen Säure, aus PCl_3 und Mercaptan (MICHAELIS, *B.* 5, 7).

Flüssig. Siedep.: 240—280°; spec. Gew. = 1,24 bei 12° (M.). Zerfällt mit Wasser in H_3PO_3 und $C_2H_5.SH$. Nach CLAESSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und spaltet sich beim Erhitzen in P und $(C_2H_5)_2S_2$.

Aethylthiophosphorigsäurechlorid $(C_2H_5)PSCl_2$. Flüssig. Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 1,30 bei 12°; zerfällt mit Wasser in HCl, H_3PO_3, $C_2H_5.SH$ (MICHAELIS, *B.* 5, 6).

3. Isobutylphosphorigsäurechlorid $C_4H_9.PO.Cl_2$. Siedep.: 154—156°; spec. Gew. = 1,191 bei 0° (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

4. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Diisoamylphosphorige Säure $C_{10}H_{23}PO_3 = (C_5H_{11})_2PHO_3$ entsteht, neben **isoamylphosphoriger Säure** $C_5H_{11}.PH_2O_3$, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Fuselöl (WÜRTZ, *A.* 58, 75). Erstere ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,967 bei 19,5°. Sie löst sich kaum in verdünnter Sodalösung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen sich leicht und krystallisiren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure $C_5H_{11}POCl_2$. *Bildung.* Aus PCl_3 und Fuselöl (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348). — Siedep.: 173°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°.

Triisoamylester (Triisoamylphosphit) $C_{15}H_{33}PO_3 = P(O.C_5H_{11})_3$. *Bildung.* Aus PCl_3 und $C_5H_{11}ONa$ (RAILTON, *A.* 92, 350). — Siedet bei 236° im Wasserstoffstrome.

Triisoamylphosphit und Platinchlorür. $(C_5H_{11})_3PO_3.PtCl_2$; — $(C_5H_{11})_2HPO_3Pt.N_2H_5Cl$ (RISLER, *Bl.* 18, 151).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Tetrajoddiallylphosphit $C_6H_7J_4PO_3 = (CHJ:CJ.CH_2)_2HPO_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Propargylalkohol $C_3H_3.OH$ mit Jod und rothem Phosphor (HENRY, *B.* 8, 398; 17, 1133). — Lange, feine, stechend riechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48—49°. Nicht flüchtig.

6. Phosphorsäureester.

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Monomethylester (Methylphosphorsäure) $CH_5PO_4 = CH_3O.PO(OH)_2$ entsteht, neben wenig Dimethylphosphorsäure, beim Eintröpfeln von Holzgeist in $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 102, 337).

$CH_3.PO_4.Ca + 2H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter.

Dimethylester (Dimethylphosphorsäure) $C_2H_7PO_4 = (CH_3O)_2PO.OH$ bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man $POCl_3$ in Holzgeist gieſst (SCHIFF, *A.* 102, 334).

Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze sind viel löslicher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung).

$Ca[(CH_3)_2PO_4]_2$ (bei 100°) Drusen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 150°).

Trimethylester (Trimethylphosphat) $C_3H_9PO_4 = PO(OCH_3)_3$. Siedep.: 197,2° (kor.). Spec. Gew. = 1,2378 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_210516.t - 0,0_519105.t^2 + 0,0_713351.t^3$ (WEGER, *A.* 221, 89).

Dithiophosphorsäuredimethylester $C_2H_7PO_2S_2 = (CH_3)_2PHO_2S_2$. *Bildung.* Siehe Dithiophosphorsäuretrimethylester. — Zähe Flüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt (KOWALEWSKY, *A.* 119, 306). Sie ist zweibasisch, ihre Salze krystallisiren. — $Pb[PO_2S_2(CH_3)_2]_2$ Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

Dithiophosphorsäuretrimethylester $C_3H_9PO_2S_2 = (CH_3)_3PO_2S_2$ entsteht, neben $(CH_3)_2PHO_2S_2$, beim Uebergieſsen von 1 Thl. P_2S_5 mit 5 Thln. Holzgeist (KOWALEWSKY, *A.* 119, 303). Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt den Dithiophosphorsäuretrimethylester als in Wasser wenig lösliches Oel. Er giebt mit PCl_5 die Verbindung $(CH_3)_2POS_2Cl$ (?).

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Monoäthylester (Aethylphosphorsäure) $C_2H_7PO_4 = C_2H_5O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Man erwärmt einige Minuten lang ein Gemisch gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60—80° verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$ (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). Entsteht auch bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aether oder absoluten Alkohol und auch von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694).

Syrup. Zerfällt beim Erhitzen in Aether $(C_2H_5)_2O$, Alkohol, C_2H_4 u. s. w.

Salze: CHURCH, *J.* 1865, 472. — $Ca.C_2H_5PO_4 + 2H_2O$ Blättchen (P.). — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Kurze rhombische Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,72 Thle.; bei 40° 9,36 Thle.; bei 50° 7,96 Thle.; bei 60° 8,08 Thle.; bei 80° 4,49 Thle.; bei 100° 2,80 Thle. Salz (PELOUZE). Krystallisirt bei 100° mit $1H_2O$, bei 50—60° mit $7H_2O$ (CH.). — $Hg_2.\bar{A} + H_2O$ (CH.). — $Pb.\bar{A}$ wenig löslich in Wasser (P.). — $3C_2H_5PO_3.As_2O_3$. — $Fe_2.\bar{A}_3 + 3H_2O$; — $FeAl.\bar{A}_3 + 3H_2O$. — $(UrO_2).\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$.

Aethylphosphorsäurechlorid $C_2H_5O.PO.Cl_2$. *Bildung.* Aus äquivalenten Mengen $POCl_3$ und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol. PCl_3 und 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen: $PCl_3 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2PCl + 2HCl$ und $(C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$ (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). Aus $POCl_3$ und Triäthylphosphat bei 110° (CHAMBON, *J.* 1876, 205). $(C_2H_5)_3PO_4 + 2POCl_3 = 3(C_2H_5.O)PO.Cl_2$. — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoffstrome bei 167°; zersetzt sich mit Wasser in HCl und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). Zerfällt bei 160° in C_2H_5Cl, $POCl_3$ und P_2O_5 (CH.).

Diäthylester (Diäthylphosphorsäure) $C_4H_{11}PO_4 = PO(OC_2H_5)_2.OH$ bildet sich bei der Einwirkung von P_2O_5 auf absoluten Alkohol, neben $PO_4(C_2H_5)_3$ (VÖGELI, *A.* 69, 183).

Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Einbasisch.

$Ca[PO_4(C_2H_5)_2]_2$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln; schmilzt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Das Chlorid $C_4H_{10}PO_3Cl = (C_2H_5O)_2PO.Cl$ entsteht aus 1 Mol. $POCl_3$ und 2 Mol. C_2H_6O. Es ist nicht unzersetzt flüchtig (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Triäthylphosphit.

Bromid $C_4H_{10}PO_3Br = (C_2H_5O)_2PO.Br$. *Bildung.* Aus Phosphorigsäuretriäthylester und Brom (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

Triäthylester (Triäthylphosphophat) $C_6H_{15}PO_4 = PO(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, *A.* 69, 190). Aus C_2H_5J und Ag_3PO_4 (CLERMONT, *A.* 91, 376). Aus $POCl_3$ und $C_2H_5.ONa$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 347). Aus P_2O_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 137, 121).

Flüssig, Siedep.: 215°; (203° im Wasserstoffstrome, WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Diäthylphosphorsäure.

Verbindung mit Triäthylphosphit und Alkohol $C_{14}H_{36}P_2O_8 = PO(OC_2H_5)_3 + P(OC_2H_5)_3 + C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl. PCl_3 (vermischt mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers) in 6 Thle. (bei 180—200°) getrocknetes Natriumalkoholat, das mit absolutem Aether übergossen ist (GEUTHER, *A.* 224, 275). Sobald alles PCl_3 eingetragen ist, digerirt man das Gemisch ½ Stunde lang auf dem Wasserbade, destillirt dann — stets im Wasserstoffstrome — erst den Aether und dann die gebildete Verbindung ab.

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 157,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,960 bei 14°. Zerfällt beim Destilliren allmählich in seine Komponenten. Wird von Wasser langsam zerlegt. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, im Rohr, auf 100° wird die Verbindung verseift; die Lösung hält phosphorige Säure, aber fast gar keine Phosphorsäure. Beim Verseifen mit festem Natron entsteht sofort Phosphorsäure.

Dimethyläthylester $C_4H_{11}PO_4 = PO_4(CH_3)_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dimethylesters und Aethyljodid (WEGER, *A.* 221, 90).

Flüssig. Siedep.: 203,3° (kor.). Spec. Gew. = 1,1752 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_38681.t + 0,0_698786.t^2 + 0,0_877127.t^3$.

Aethylthiophosphorsäure $C_2H_7PO_3S = C_2H_5O.PS(OH)_2$ entsteht aus $PSCl_3$ und Alkohol (CLOËZ, *J.* 1847/48, 695; CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfstrome destilliren. — $Ba.C_2H_5PSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (CL.).

Diäthylthiophosphorsäure $C_4H_{11}PO_3S = (C_2H_5O)_2.PS.OH$ entsteht, neben dithiophosphorsaurem Triäthylester, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Alkohol (CARIUS, *A.* 112, 196). $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_3S + (C_2H_5)_3PO_2S_2 + 2H_2S$. Sie ist ein stark sauer reagirendes, zähes Oel. Ihre Salze sind sehr beständig.

Thiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_3S = (C_2H_5)_3PO_3S$. *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 119, 291): aus $PSCl_3$ und $C_2H_5.ONa$ (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413); aus $PSBr_3$ und Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 4).

Flüssig; riecht nach Terpentinöl. In Wasser unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Koncentrirte Schwefelsäure bildet Thioderivate der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

Dithiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_2S_2 = PO_2S_2(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus P_2S_5 und Alkohol (CARIUS, *A.* 112, 197). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

Diäthyldithiophosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$. Die freie Säure bildet eine zähe, stark saure Flüssigkeit.

Perthiophosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PS_4 = PS(S.C_2H_5)_3$ erhält man aus Mercaptan (oder besser Quecksilbermercaptid) und P_2S_5 (CARIUS, *A.* 112, 199). Beim Behandeln mit alkoholischem KHS entsteht daraus das Kalisalz der

Diäthylperthiophosphorsäure $(C_2H_5)_2PHS_4$. Die freie Säure krystallisirt in gelben Prismen (CARIUS, *J.* 1861, 583).

Diselenphosphorsäuretriäthylester $C_6H_{15}PO_2Se_2 = (C_2H_5)_3PO_2Se_2$ entsteht aus P_2Se_5 und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 124, 57).

Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird.

Pyrophosphorsäuretetäthylester $C_8H_{20}P_2O_7 = P_2O_7(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Aus C_2H_5J und pyrophosphorsaurem Silber (CLERMONT, *A.* 91, 375). — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,172 bei 17°.

Dithiopyrophosphorsäuretetäthylester $(C_2H_5)_4P_2O_5S_2$ entsteht bei der Einwirkung von koncentrirter H_2SO_4 auf Thiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, *J.* 1861, 585). $2(C_2H_5)_3PO_3S + 2H_2SO_4 = (C_2H_5)_4P_2O_5S_2 + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$. — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich löslich. Giebt mit alkoholischem Kali $(C_2H_5)_2KP_2O_5S_2$.

Trithiopyrophosphorsäuretetäthylester $C_8H_{20}P_2O_4S_3 = (C_2H_5)_4P_2O_4S_3$ entsteht aus $P_2S_3Br_4$ und absolutem Alkohol (MICHAELIS, *B.* 5, 8).

Pentathiopyrophosphorsäureteträthylester $C_8H_{20}P_2O_2S_5 = (C_2H_5)_4P_2O_2S_5$ bildet bei 71,2° schmelzende Krystalle, die leicht in Dithiodiäthylphosphorsäure $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ übergehen (CARIUS, *J.* 1861, 586).

Metaphosphorsäureäthylester $C_2H_5.PO_3$ erhielt CARIUS (*J.* 1861, 586), als unter 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von C_2H_5J auf Bleimetaphosphat. — Er geht, durch Wasser, in Aethylphosphorsäure über.

Thiometaphosphorsäureäthylester $C_2H_5.PO_2S$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von $(C_2H_5)_3PO_3S$ mit koncentrirter H_2SO_4 (CARIUS, *J.* 1861, 586).

3. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Monoäthylester (Isoamylphosphorsäure) $C_5H_{13}PO_4 = (C_5H_{11}O)PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Fuselöl und syrupdicker H_3PO_4 (GUTHRIE, *A.* 99, 57).

Die Säure krystallisirt; ihre Salze sind meist schwer löslich.

$Ba.C_5H_{11}.PO_4$ Schuppen. — Pb.Ā. Pulveriger Niederschlag. — Cu.Ā (bei 100°). — Ag_2.Ā. Niederschlag.

Diisoamylphosphorsäure $C_{10}H_{23}PO_4 = (C_5H_{11}O)_2PO.OH$. *Bildung.* Aus Fuselöl und Bromphosphor (KRAUT, *A.* 118, 102). — $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$. Lange Nadeln. 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. — $AgPO_4(C_5H_{11})_2$. Nadeln; — $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$.

Isoamylthiophosphorsäure $(C_5H_{11})PH_2O_3S$ entsteht aus Isoamylalkohol und $PSCl_3$ (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413).

Thiophosphorsäuretriisoamylester $C_{15}H_{33}PO_3S = (C_5H_{11})_3PO_3S$. *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und Natriumisoamylat (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfstrome; spec. Gew. = 0,849 bei 12°.

Diisoamyldithiophosphorsäure $C_{10}H_{23}PO_2S_2 = (C_5H_{11})_2PHO_2S_2$ entsteht, neben perthiophosphorsaurem Triisoamylester, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Isoamylalkohol (KOWALEWSKY, *A.* 119, 311). — Die Säure ist ein Syrup. Ihre Salze sind alle löslich und schmelzen unter 100°.

$Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$. Monokline Prismen oder Täfelchen. Schmelzp.: 70°.

Perthiophosphorsäuretriisoamylester $C_{15}H_{33}PS_4 = (C_5H_{11})_3PS_4$. *Bildung.* Siehe Diisoamyldithiophosphorsäure. — Gelb, dickflüssig. Zersetzt sich oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid (KOWALEWSKY, *A.* 119, 310).

b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$.

Glycerinphosphorsäure $C_3H_9PO_6 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2O.PO(OH)_2$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHEWSKY, *H.* 4, 214). — *Bildung.* Aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, *J. pr.* 36, 257). Beim Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser.

Die freie Säure zersetzt sich beim Koncentriren unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, *J.* 1876, 557. — $Ca.C_3H_7PO_6$. Blättchen. Löst sich viel reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). — $Ca(C_3H_8PO_6)_2$. — $Ba.C_3H_7PO_6$. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Pb.C_3H_7PO_6$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Diäthylglycerinphosphorsäure(?): HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 253.

Lecithin (Protagon) $C_3H_5\left\langle\begin{matrix}(C_nH_{2n-1}O)_2 \\ O.PO(OH).O\end{matrix}\right\rangle C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Thieren und Pflanzen. Im Eidotter (GOBLEY, *J.* 1851, 589), in der Schweinsgalle (STRECKER, *A.* 123, 359), im Gehirn (LIEBREICH, *A.* 134, 29), in der Retina des Ochsenauges (zu 2—3%) (CAHN, *H.* 5, 215), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, *H.* 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, *J.* 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizenkleber, Weinhefe (HOPPE, *J.* 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. In der Milch und daher auch in der Butter (BOUCHARDAT, QUEVENNE; TOLMATSCHOW, *Hoppe, med.-chem. Unters.* 2, 272). SCHMIDT-MÜLHEIM (*J. Th.* 1883, 166) fand in der Milch 0,004% und in der Butter 0,15—0,17% Lecithin. — *Darstellung.* Aus Gehirn. Von Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, das Ungelöste mit absolutem Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den Niederschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem, absolutem Alkohol und zieht mit Aether Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rück-

stand bei 40° getrocknet, in wenig absolutem Weingeist gelöst und auf — 7 bis — 10° abgekühlt, wobei Distearinlecithin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIAKONOW). — Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und dann mit absolutem Weingeist bei 40—45° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Kochsalz und Eis abgekühlt (DIAKONOW, *J.* 1868, 730).

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig quellend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Barytwasser in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oelsäure oder Palmitinsäure).

$$\underset{\text{Distearinlecithin}}{C_{44}H_{90}NPO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Stearinsäure}}{2C_{18}H_{36}O_2} + \underset{\text{Glycerinphosphorsäure}}{C_3H_9PO_6} + \underset{\text{Cholin.}}{C_5H_{15}NO_2}$$

$$\underset{\text{Dioleïnlecithin}}{C_{44}H_{86}NPO_9} + 3H_2O = \underset{\text{Oelsäure.}}{2C_{18}H_{34}O_2} + C_3H_9PO_6 + C_5H_{15}NO_2$$

Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefelsaures Cholin in die wässerige Schicht, während im Aether freie Distearinglycerinphosphorsäure $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2(PO_4H_2)$ (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisirt.

STRECKER (*A.* 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol, destillirte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die, vom ausgeschiedenen Oele abfiltrirte, Lösung mit alkoholischem, salzsaurem Platinchlorid. Es fiel gelbliches Lecithinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit H_2S wurde salzsaures Lecithin gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. Silberoxyd setzte aus dem salzsaurem Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbeständig erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oelsäure, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. Zusammensetzung: $C_{42}H_{84}PNO_9$.

$(C_{42}H_{83}PNO_8.Cl)_2.PtCl_4$, gelber, flockiger Niederschlag; leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist fällbar. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. — Lecithin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorcadmiumlösung gefällt. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salzsäurehaltigem Weingeist.

Protagon $C_{160}H_{308}N_5PO_{35}$. GAMGEE und BLANKENHORN (*B.* 12, 1229) stellen Protagon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85%) bei 45°. Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschiedenen durch kalten Aether Choesterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt durch Lösen in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich bei langsamem Abkühlen nadelförmig ab; bei raschem Abkühlen amorph, granulirt. Bräunt sich, nach dem Trocknen über P_2O_5, bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem Kochen mit Aether zersetzt. Ueber Protagon s. BAUMSTARK, *H.* 9, 168.

Cephalin $C_{42}H_{79}PNO_{13}$. *Vorkommen.* Im Gehirn (THUDICHUM, *B.* 9, 950). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Glycerinphosphorsäure und Basen.

7. Arsenigsäureester.

1. Trimethylester (Trimethylarsenit) $C_3H_9AsO_3 = As(OCH_3)_3$. *Bildung.* Wie der Triäthylester (CRAFTS, *Bl.* 14, 104). — Siedep.: 128—129°; spec. Gew. = 1,428 bei 9,6°/4°.

2. Triäthylester $C_6H_{15}AsO_3 = As(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus C_2H_5J und Silberarsenit; aus $AsCl_3$ (aber nicht AsJ_3) und $C_2H_5.ONa$; durch Erhitzen von Kieselsäureester mit As_2O_3 auf 200°. Entsteht nicht aus $AsCl_3$ oder As_2O_3 und Alkohol (CRAFTS, *Bl.* 14, 99). — Siedet bei 165—166°; spec. Gew. = 1,224 bei 0°/4°. Wird durch Wasser sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit $AsCl_3$ und $AsBr_3$.

3. Triisoamylester $C_{15}H_{33}AsO_3 = As(OC_5H_{11})_3$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° (CRAFTS, *Bl.* 14, 105).

8. Arsensäureester.

1. **Trimethylester** (Trimethylarseniat) $C_3H_9AsO_4 = AsO(OCH_3)_3$. *Bildung.* Aus CH_3J und Ag_3AsO_4 (CRAFTS, *Bl.* 14, 101. — Siedep.: 213—215°, spec. Gew. = 1,5591 bei 14,5°.

2. **Triäthylester** $C_6H_{15}AsO_4 = AsO(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 235—238°; spec. Gew. = 1,3264 bei 0°. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure (CRAFTS, *Bl.* 14, 99).
Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

3. **Triisoamylester** $C_{15}H_{33}AsO_4 = AsO(OC_5H_{11})_3$. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt (CRAFTS, *Bl.* 14, 101).

9. Borsäureester.

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureester entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die Alkohole (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefelsaurem Salz (ROSE, *J.* 1865, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureestern mit B_2O_3 (EBELMEN, *A.* 57, 319). Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit B_2O_3 im Digestor. Der gebildete Ester wird abdestillirt, durch koncentrirte H_2SO_4 von freiem Alkohol befreit und rektificirt (SCHIFF).

Die Ester sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und werden durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit B_2O_3 erhitzt, gehen sie in Estersäuren über, welche aber beim Erhitzen mit Alkoholen wieder neutrale (dreibasische) Ester bilden. Wendet man in letzterem Falle verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Ester.

Borsaures Silber und Aethyljodid geben keinen Borsäureester (NASON, *A.* 104, 125).

a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Trimethylester (Trimethylborat) $C_3H_9BO_3 = B(OCH_3)_3$. (Vgl. EBELMEN, BOUQUET.) Siedep.: 65°; spec. Gew. = 0,940 bei 0° (SCHIFF). Giebt beim Erhitzen mit B_2O_3:

Monomethylborat $BO_2.CH_3$. Dickflüssig, zersetzt sich bei 160° unter Abscheidung von $(CH_3)_3BO_3$. Beim Erhitzen bis auf 250° bleibt $(CH_3)B_3O_5$, eine zähe Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Triäthylester (Triäthylborat) $C_6H_{15}BO_3 = B(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,861 bei 26,5°. Liefert mit PCl_5: $POCl_3$, C_2H_5Cl und B_2O_3 (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 216). Giebt mit B_2O_3 erhitzt:

Monäthylborat $BO_2.C_2H_5$ eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen von B_2O_3 mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat: $3C_2H_5.BO_2 + 3C_2H_5.OH = 2B(C_2H_5)_3BO_3 + B(HO)_3$. Bei 200° zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltriborat:** $4C_2H_5.BO_2 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5.B_3O_5$. Dieses ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, die sich bei 300° nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkohol und Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

Methyldiäthylborat $C_5H_{13}BO_3 = BO_3(CH_3)(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $BO_2.CH_3$ und absolutem Alkohol bei 100°. — Siedep.: 100°—105°; spec. Gew. = 0,904 bei 0°.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

Tripropylester $C_9H_{21}BO_3 = B(O.C_3H_7)_3$. Siedep.: 172—175°; spec. Gew. = 0,867 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

Triisopropylester $BO_3(C_3H_7)_3$. Siedep.: 140° (kor.) (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 389).

4. Derivat der Alkohole $C_4H_{10}O$.

Triisobutylester $C_{12}H_{27}BO_3 = B(O.C_4H_9)_3$. *Bildung.* Aus Isobutylalkohol und B_2O_3 bei 160—170° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 382). — Siedep.: 212°. Wird von NH_3 nicht angegriffen, auch nicht von Anilin bei 200°. P_2S_5 wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und liefert ein nicht flüchtiges Oel $(C_4H_9S)_3B$ (?), das mit Wasser in Borsäure und Isobutylmercaptan zerfällt.

5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Triisoamylester $C_{15}H_{33}BO_3 = B(OC_5H_{11})_3$. Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 bei 0° (SCHIFF).

Monoisoamylborat $BO_2(C_5H_{11})$. Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0° (SCH.).

Diäthylisoamylborat $C_9H_{21}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})(C_2H_5)_2$. Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858 bei 26° (SCH.).

Aethyldiisoamylborat $C_{12}H_{27}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})_2(C_2H_5)$. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876 bei 0° (SCH.).

6. Tri- (sek.-) Oktylborat $BO_3(C_8H_{17})_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 390).

7. Monocetylborat $BO_2(C_{16}H_{33})$. Schmilzt bei 58° (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 198).

b. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Triallylborat $C_9H_{15}BO_3 = B(OC_3H_5)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Theil B_2O_3 mit 3—4 Thln. Allylalkohol auf 130° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 376).

Siedep.: 168—175°. Nimmt (in CCl_4 gelöst) direkt sechs Atome Brom auf. Die Verbindung $(C_3H_5Br_2)_3BO_3$ ist dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol $(C_3H_5Br_2).OH$. — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht Borglyceryl C_3H_5B (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

c. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Triäthylenmonoborat $C_6H_{15}BO_6 = B(O.CH_2.CH_2.OH)_3$. *Bildung.* Aus Glykol und BCl_3 (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 392).

Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in absolutem Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

d. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Borsäureglycerinester (Glycerinborat) $C_3H_5BO_3 = \begin{matrix} CH_2.O \diagdown \\ CH.O — B \\ CH_2.O \diagup \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* 1866, 147; vgl. COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 380).

Glasige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

e. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$.

Mannitborsäure $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$. *Bildung.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln Mannit auf 140—150° (KLEIN, *Bl.* 29, 363). Man löst das Produkt in Wasser und lässt mit $BaCO_3$ kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt gefällt. $(C_6H_{13}B_2O_8)_2Ba$ (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt man zur wässerigen Lösung Mannit und dann $CaCO_3$, so fällt, auf Zusatz von Alkohol, ein Salz $(C_6H_{14}O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{12}O_6)_2Ca.Ba$ aus.

10. Kieselsäureester.

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5.)

Man erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN, *A.* 57, 331). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsilicium (KLIPPERT, *B.* 8, 713). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether $(C_2H_5)_2O$ — aber nicht mit Alkohol — zu Tetráthylsilikat (FRIEDEL, *B.* 5, 327)

Bei der Einwirkung von Wasser auf neutrale Kieselsäureester entstehen saure Ester. Durch Chlorsilicium werden Aetherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vierbasische Kieselsäureester umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird den Kieselsäureestern Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Tetramethylester (Tetramethylsilikat) $C_4H_{12}SiO_4 = Si(OCH_3)_4$. Siedep.: 120 bis 122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0° (Fr., Cr.).

Hexamethyldisilikat $C_6H_{18}Si_2O_7 = Si_2O(OCH_3)_6$. Entsteht, neben dem vierbasischen Ester, aus $SiCl_4$ und Holzgeist (Fr., Cr.). — Siedep.: 201—202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

Monochlorhydrin $C_3H_9ClSiO_3 = ClSi(OCH_3)_3$. *Bildung.* Entsteht nach der Gleichung: $3SiO_4(CH_3)_4 + SiCl_4 = 4(CH_3)_3SiO_3Cl$, beim Erhitzen von (3 Mol.) Tetramethylsilikat mit (1 Mol.) $SiCl_4$ auf 150° (Fr., Cr.).
Aetherisch riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

Dichlorhydrin $C_2H_6Cl_2SiO_2 = Cl_2Si(OCH_3)_2$. *Bildung.* $(CH_3)_4SiO_4 + SiCl_4 = 2(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ (Fr., Cr.). — Siedep.: 98—103°; spec. Gew. = 1,2595.

Trichlorhydrin $Cl_3.Si.OCH_3$. *Bildung.* Drei Moleküle $(CH_3)_2SiO_2Cl_2$ werden mit einem Molekül $SiCl_4$ auf 220° erhitzt (Fr., Cr.). — Siedep.: 82—86°.

2. Derivate des Aethylakohols C_2H_6O.

Teträthylsilikat $C_8H_{20}SiO_4 = Si(OC_2H_5)_4$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20° (Fr., Cr.). Bildungswärme: Ogier, *Bl.* 32, 118. Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure.

Diäthylsilikat $C_4H_{10}SiO_3 = OSi(OC_2H_5)_2$. Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 bei 24°, und

Hexaäthyldisilikat $C_{12}H_{30}Si_2O_7 = Si_2O(OC_2H_5)_6$ (Siedep.: 235—237°) entstehen, neben dem vierbasischen Ester, aus $SiCl_4$ und Alkohol (Fr., Cr.). Der Hexaäthylester entsteht auch aus Si_2OCl_6 und Alkohol (Friedel, Ladenburg, *A.* 147, 362). Wird seine ätherische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen: $(C_2H_5)_5Si_2O_6(NH_2)$, ein im Vakuum bei 280° siedendes Oel, und $(C_2H_5)_4Si_2O_5(NH_2)_2$ (Troost, Hautefeuille, *A. ch.* [5] 7, 472).
Ein mit dem Diäthylsilikat polymerer Körper $[(C_2H_5)_2SiO_3]_4$ entsteht aus dem Oxychlorid $Si_4O_4Cl_8$ und absolutem Alkohol (Troost, Hautefeuille). Es ist eine bei 270—290° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, in ätherischer Lösung, erhält man daraus $(C_2H_5)_7Si_4O_{11}(NH_2)$ und $(C_2H_5)_6Si_4O_{10}(NH_2)_2$.

Chlorhydrine. 1. $C_6H_{15}ClSiO_3 = Cl.Si(OC_2H_5)_3$. Entsteht aus dem neutralen Ester — aufser durch Erhitzen mit $SiCl_4$ — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Acetylchlorid (Fr., Cr.). — Siedep.: 155—157°.

2. $C_4H_{10}Cl_2SiO_2 = (C_2H_5)_2SiO_2Cl_2$. Siedep.: 136—138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°.

3. $(C_2H_5)SiOCl_3$. Siedep.: 104°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

Gemischte Ester. *Bildung.* Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen (Friedel, Crafts).

Methyltriäthylsilikat $C_7H_{18}SiO_4 = CH_3O.Si(OC_2H_5)_3$. Siedep.: 155—157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

Dimethyldiäthylsilikat $C_6H_{16}SiO_4 = (CH_3O)_2.Si(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 143—147°.

Trimethyläthylsilikat $C_5H_{14}SiO_4 = (CH_3O)_3.Si.OC_2H_5$. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

3. Tetrapropylsilikat $C_{12}H_{28}SiO_4 = Si(OC_3H_7)_4$. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18° (Cahours, *J.* 1874, 497). Beim Erhitzen des Esters mit Chlorsilicium auf 160° entstehen: $(C_3H_7)_3SiO_3Cl$; Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 0,980; $(C_3H_7)_2SiO_2Cl_2$; Siedep.: 185—188°; spec. Gew. = 1,028.

4. Tetraisobutylsilikat $C_{16}H_{36}SiO_4 = Si(OC_4H_9)_4$. Siedep.: 256—260°; spec. Gew. = 0,953 bei 15° (Cahours, *J.* 1874, 349).

5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$.

Tetraisoamylsilikat $C_{20}H_{44}SiO_4 = Si(OC_5H_{11})_4$. Siedep.: 322—325°; spec. Gew. = 0,868 bei 20° (Ebelmen).

Dimethyldiisoamylsilikat $C_{12}H_{28}SiO_4 = (CH_3O)_2.Si(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 225—235° (Friedel, Crafts).

Aethyltriisoamylsilikat $C_{17}H_{38}SiO_4 = C_2H_5O.Si(OC_5H_{11})_3$. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 0,913 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS).

Diäthyldiisoamylsilikat $C_{14}H_{32}SiO_4 = (C_2H_5O)_2.Si(OC_5H_{11})_2$. Siedep.: 245—250°; spec. Gew. = 0,915 bei 0° (FRIEDEL, CRAFTS).

Triäthylisoamylsilikat $C_{11}H_{26}SiO_4 = (C_2H_5O)_3.Si.OC_5H_{11}$. Siedep.: 216—225° (FRIEDEL, CRAFTS).

11. Titansäureester.

(DEMARÇAY, *J.* 1875, 462.)

Die Verbindung $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_6O$ entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül $TiCl_4$ auf vier Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei 105—110° schmelzende Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoholat, so erhält man den unbeständigen Titansäure-Teträthylester $C_8H_{20}TiO_4 = Ti(OC_2H_5)_4$, welcher in langen Nadeln krystallisirt und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

Aethyltitantrichlorid $C_2H_5O.TiCl_3$ erhält man beim Destilliren von $TiCl_4$ mit Aether $(C_2H_5)_2O$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 14, 98). — Der Körper krystallisirt, schmilzt bei 76—78° und siedet bei 186—188° (kor.) (BEDSON, *A.* 180, 235).

Bei der Einwirkung von $TiPCl_9$ oder $TiPCl_7O$ auf Alkohole entstehen die **Verbindungen** $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$, $(C_2H_5O)_3.TiCl.PH_3O_4$. Es sind gummiartige Massen, die durch Wasser in HCl und $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$ u. s. w. zerfallen. Die letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, GIRAUD, *Bl.* 30, 248).

Zirkonchlorid setzt sich mit Alkohol um in Aethylchlorid und Zirkonerde (HORNBERGER, *A.* 181, 235).

12. Wolframsäureester.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid $WoOCl_4$ auf absoluten Alkohol erhält man ein weifses, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes **Pulver** $2WoO_3.C_2H_6O$ (MALY, *A.* 139, 240). — Wolframsaures Silber liefert mit Aethyljodid AgJ, $(C_2H_5)_2O$ und WoO_3 (GÖSSMANN, *A.* 101, 218).

VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

A. Mercaptane (Thioalkohole).

Die Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr sauren Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit HgO: *corpus mercurio aptum*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Mercaptane sieden niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen koncentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entsehen keine den Aetherschwefelsäuren analoge Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxydirt. $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). Salpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, wodurch Sulfonsäuren entstehen: $C_2H_5.SH + O_3 = C_2H_5.SO_2.OH$. Die Chloride dieser Sulfonsäuren werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, *A.* 119, 152).

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + 2H_2O + HCl.$$

Man erhält die Mercaptane durch Behandeln der Alkohole mit P_2S_5 (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkyljodid auf KHS einwirken oder destillirt eine Lösung von ätherschwefelsaurem Salz mit einer Lösung von KSH. — Die Metallverbindungen der Mercaptane erhält man direkt aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindungen lassen sich meistens durch Umkrystallisiren aus

Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierbei zuweilen ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit $HgCl_2$).

1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Derivate des Methylalkohols CH_4O.

Methylmercaptan $CH_4S = CH_3.SH$. Siedep.: 20° (GREGORY, *A.* 15, 239).

Perchlormethylmercaptan $CCl_4S = CCl_3.SCl$. *Bildung.* Man leitet Chlor in, mit wenig ($^1/_{500}$) Jod versetzten Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser und destillirt (RATHKE, *A.* 167, 195).

Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146,5—148° (kor.); spec. Gew. = 1,712 bei 12,8°/0°. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf 200°, in CCl_4 und Chlorschwefel. Beim Erhitzen mit Silber auf 160° entsteht $CSCl_2$. Mit Wasser auf 160° erhitzt, zerfällt es in CO_2, HCl und Schwefel; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Mit NH_3 entsteht aufserdem Rhodanammonium. Durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethylsulfonsäurechlorid übergeführt. Bei der Einwirkung von Kaliumsulfit entsteht ein trisulfonsaures Salz $C(SH)(SO_3K)_3$. Liefert mit Anilin das Anilid $CCl_3S.NH.C_6H_5$ (s. Anilin).

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

Aethylmercaptan $C_2H_6S = C_2H_5.SH$. *Bildung.* Aus äthylschwefelsaurem Baryum und $Ba(SH)_2$ (ZEISE, *A.* 11, 1). Aus KHS und C_2H_5Cl (REGNAULT, *A.* 34, 25). Beim Erhitzen von, mit SO_2 gesättigtem, absolutem Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, *A.* 140, 336) und daneben Aether $(C_2H_5)_2O$ und freie Schwefelsäure. Wird auf 200° erhitzt, so scheidet sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, *B.* 11, 155). — *Darstellung.* Kalilauge von 1,3 spec. Gew. wird mit H_2S gesättigt und dann mit dem gleichen Volumen einer gleich starken Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk aus dem Wasserbade destillirt (LIEBIG, *A.* 11, 14). Es enthält dann noch $(C_2H_5)_2S$ beigemengt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 193). Man bereitet daraus C_2H_5SNa, verdunstet dessen alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, entfernt durch Benzol das $(C_2H_5)_2S$ und versetzt mit verdünnter H_2SO_4 (CLAESSON).

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 36,2°; spec. Gew. = 0,83907 bei 20°/4° (NASINI, *B.* 15, 2882). Molekularrefraktion: NASINI. Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.SH + 3Br = C_2H_5Br + HBr + BrS$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 189). Eine alkoholische Lösung von $FeCl_3$ wird durch Mercaptan gebläut (RATHKE, *A*, 161, 148). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu Thioäthylsulfonsäureäthylester; stärkere Salpetersäure erzeugt Aethylsulfonsäure. Natriummercaptid wird von Thionylchlorid zum Theil verkohlt; zugleich entsteht Aethyldisulfid (PRINZ, *A.* 223, 377).

Verbindungen: CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 193. — $C_2H_6S + 18H_2O$ entsteht bei niederer Temperatur. In H_2O und $C_2H_5.SH$ unlösliche Krystalle. — $C_2H_5.SNa$ erhält man durch Lösen von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus $C_2H_5.SH$ und $C_2H_5.ONa$. — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockner Luft zu äthylsulfinsaurem Natrium. — $Zn(C_2H_5S)_2$. — $Cd(C_2H_5S)_2$. — $Hg(C_2H_5S)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77° (OTTO, *B.* 13, 1290; 15, 125). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12—15 Thln. kochendem Alkohol (LIEBIG, *A.* 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz $(C_2H_5SO_3)_2Hg.HgO$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° glatt in Quecksilber und Aethyldisulfid (OTTO, *B.* 13, 1289). — $C_2H_5S.HgCl$. *Darstellung:* Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit $HgCl_2$. — Blättchen (DEBUS, *A.* 72, 18); — Verbindung mit Jodoform $2Hg(C_2H_5S)_2.CHJ_3$. Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, OPPENHEIM, *B.* 8, 1033). — $C_2H_5S.Tl$. Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. — $C_2H_6S.TiCl_4$; — $2C_2H_6S.TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 132). — $Sn(C_2H_5S)_4$. Dickes Oel; scheidet beim Kochen mit Wasser Zinnoxyd ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. — $Pb(C_2H_5S)_2$. Gelber Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 190° in PbS und Aethylsulfid (OTTO). — $P(C_2H_5S)_3$ = Thiophosphorigsäuretriäthylester (S. 331). — $As(C_2H_5S)_3$. *Darstellung:* Aus $AsCl_3$ und C_2H_5SNa. — Widrig riechendes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Arsen und $(C_2H_5)_2S_2$. — $SbCl_3.C_2H_6S$. Oel. — $Bi(C_2H_5S)_3$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in

Aether. — $Fe(C_2H_5S)_3$. Eisenoxydsalze werden durch Mercaptan leicht und vollständig reducirt. — $Co(C_2H_5S)_2$. — $Ni(C_2H_5S)_2$. — $Pt(C_2H_5S)_2$. Hellgelber Niederschlag (ZEISE). — $C_2H_5S.Au$ (Z.).

Aethyleisennitrososulfid $C_2H_5S.Fe(NO)_2$. *Bildung.* Man übergießt die alkoholische Lösung des Salzes $Fe(NO)_2SK$ mit viel C_2H_5J, destillirt das überschüssige Aethyljodid rasch ab, wäscht den Rückstand nach einander mit Wasser und wässerigem Alkohol und krystallisirt ihn dann aus Benzol um (PAVEL, *B.* 15, 2607).

Schwarze, glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 78°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, leicht mit rothgelber Farbe in CS_2, $CHCl_3$, C_2H_5J und Benzol. Wird von Kalilauge, Salz- oder Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend ein und erzeugt Aethylsulfonsäure, Diäthylsulfon u. s. w.

Dichlormercaptan (?) $C_2H_4Cl_2S = CH_2Cl.CH_2.SCl$ (?). *Bildung.* Aus Aethylen C_2H_4 und SCl_2 (GUTHRIE, *A.* 113, 275).

Senfölartig riechendes Oel, unlöslich in H_2O, fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei 13°. Zersetzt sich beim Erhitzen.

3. Propylmercaptane $C_3H_8S = C_3H_7.SH$. 1. Normalpropylmercaptan. Siedep.: 67—68° (ROEMER, *B.* 6, 784). — $Hg(C_3H_7S)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 68°.

2. Isopropylmercaptan. Siedep.: 57—60° (CLAUS, *B.* 5, 659; 8, 532). Giebt mit Chromsäure C_3H_6S und bei der Oxydation mit Salpetersäure Isopropylsulfonsäure $C_3H_7.SO_3H$.

4. Butylmercaptane $C_4H_{10}S = C_4H_9.SH$. 1. Normalbutylmercaptan. Siedep.: 97—98°; spec. Gew. — 0,858 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 171, 251; 175, 351).

2. Isobutylmercaptan. Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, *A.* 95, 256). Spec. Gew. — 0,83573 bei 20°/4° (NASINI, *B.* 15, 2882). Molekularbrechungsvermögen: NASINI.

3. Sekundärbutylmercaptan $(C_2H_5)CH(CH_3).SH$. Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei 17°. — $(C_4H_9S)_2Hg$ bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMANN, *B.* 7, 1287).

5. Isoamylmercaptan $C_5H_{12}S = C_5H_{11}.SH$. *Bildung.* Aus $C_5H_{11}.SO_4.K$ und KHS (KRUTZSCH, *A.* 52, 317). Aus $C_5H_{11}Cl$ und KHS (BALARD, *A.* 52, 313). — Siedep.: 120,1° (kor.); spec. Gew. = 0,8548 bei 0° (KOPP, *A.* 95, 346). Siedep.: 116,6—118° (kor.) bei 763 mm; spec. Gew. = 0,83475 bei 20°/4°; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, *B.* 15, 2883.

6. Hexylmercaptane $C_6H_{14}S = C_6H_{13}.SH$. 1. Normalhexylmercaptan (?). Aus gechlortem (Steinöl-)Hexan und KHS (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — Siedep.: 145—148°.

2. Sekundärhexylmercaptan $(C_4H_9).CH(CH_3).SH$. Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit KHS (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150). Siedep.: 142° (kor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0°. — $(C_6H_{13}S)_2Hg$. Flüssig; spec. Gew. — 1,6502 bei 0°.

7. Cetylmercaptan $C_{16}H_{33}.SH$. Krystallisirt; schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, *A.* 83, 18).

8. Myricylmercaptan $C_{30}H_{62}S = C_{30}H_{61}.SH$. Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 94,5° (PIEVERLING, *A.* 183, 349).

2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylmercaptan $C_3H_6S = CH_2:CH.CH_2.SH$. Flüssig. Siedep.: 90° (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 102, 292). — $C_3H_5.SHgCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus kochendem, absolutem Alkohol) (GERLICH, *A.* 178, 88). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Fängt bei 100° an sich zu zersetzen.

3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ (Thioglykole).

Der Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt werden. Man erhält die Monothioglykole aus den Chlorhydrinen $C_nH_{2n+1}ClO$ und KHS und die Dithioglykole aus den Bromiden $C_nH_{2n}Br_2$ und KHS. I. $OH.CH_2.CH_2Cl + KHS = OH.CH_2.CH_2.SH + KCl$. — II. $Br.CH_2.CH_2.Br + 2KHS = SH.CH_2.CH_2.SH$

$+ 2KBr$. Diese Körper haben vieles mit den Mercaptanen der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie diese, leicht mit den Oxyden der schweren Metalle und nehmen bei der Oxydation mit Salpetersäure auf jede SH-Gruppe drei Atome Sauerstoff auf. $OH.CH_2.CH_2.SH + O_3 = OH.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. — $SH.CH_2.CH_2.SH + O_6 = SO_3H.CH_2.CH_2.SO_3H$.

In den Monothioglykolen kann natürlich nur ein Atom Wasserstoff leicht durch (schwere) Metalle vertreten werden, in den Thioglykolen alle beide.

$$2OH.CH_2.CH_2.SH + HgO = (OH.CH_2.CH_2.S)_2Hg + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_2.SH\\ CH_2.SH\end{matrix} + HgO = \begin{matrix}CH_2.S\diagdown\\ CH_2.S\diagup\end{matrix}Hg + H_2O.$$

Durch Natrium (oder Kalium) werden in den Mono- oder Dithioglykolen alle beide Wasserstoffatome leicht ausgetrieben.

1. Thiomethylenglykol $CH_4S_2 = CH_2(SH)_2$. Existirt nicht im freien Zustande.

Den Diäthyläther $C_5H_{12}S_2 = CH_2.(SC_2H_5)_2$ gewinnt man beim Behandeln von Natriummercaptid mit Methylenjodid (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176).

Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,987 bei 20°. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_2.OH$ oxydirt.

2. Thioäthylenglykole.

1. **Thioäthylenglykol** (Aethylenmonosulfhydrat) $C_2H_6OS = OH.CH_2.CH_2.SH$. *Bildung.* Aethylenchlorhydrin $OH.CH_2.CH_2.Cl$ wird $^1/_4$ Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verdünnter HCl und verdunstet bei 30—40° (CARIUS, *A.* 124, 258).

Flüssig; in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. Von Salpetersäure wird das Sulfhydrat zu Isäthionsäure oxydirt.

$Hg(C_2H_5O.S)_2$. Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Nadeln.

2. **Oxyäthylsulfid** $C_4H_{10}O_2S = S(CH_2.CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Wird das Produkt der Einwirkung von KHS auf Aethylenchlorhydrin, nach dem Ansäuern mit HCl, zur Entfernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Monosulfhydrat unter Abgabe von H_2S und hinterlässt festes Oxyäthylsulfid. $2C_2H_4(OH)(SH) = C_4H_{10}O_2S + H_2S$ (CARIUS, *A.* 124, 262). — Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt unter 60°. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu $C_4H_{10}SO_5$ (?), eine zweibasische Säure, deren Ba- und Pb-Salz undeutlich krystallisiren.

3. **Dithioäthylenglykol** (Aethylendisulfhydrat, Aethylenmercaptan) $C_2H_6S_2 = C_2H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid (oder -bromid, WERNER, *J.* 1862, 424) und alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 36, 322).

Flüssig. Siedep.: 146°; spec. Gew. = 1,123 bei 23,5°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von HNO_3 zu Disulfoätholsäure $C_2H_6S_2O_6$ oxydirt.

$Pb(C_2H_4.S_2)$. Hellgelb. — $Cu(C_2H_4.S_2)$. Chromgrün.

Dimethyläther (Dimethyläthylensulfid) $C_4H_{10}S_2 = C_2H_4(S.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2 + CH_3S.Na$ (EWERLÖF, *B.* 4, 716). — Siedep.: 183°.

Diäthyläther (Aethylendiäthylsulfid) $C_6H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_2H_5)_2$. Siedep.: 210 bis 213° (EWERLÖF, *B.* 4, 717). Geht bei der Oxydation zunächst in das Oxyd $C_6H_{14}S_2O_2$ und dann in das Oxyd $C_6H_{14}S_2O_4$ über.

Aethylendiäthylsulfoxyd $C_6H_{14}S_2O_2 = (C_2H_5SO)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylendiäthylsulfid (EWERLÖF, *B.* 4, 717; BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 469). — Krystallschuppen; Schmelzp: 170°; wird von Reduktionsmitteln leicht zu Aethylendiäthylsulfid reducirt.

$(C_2H_5.SO)_2.C_2H_4.HNO_3$. Syrup. Verliert bei langem Stehen über Kalk alle Salpetersäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 474).

Aethylendiäthylsulfon $C_6H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylendiäthylsulfid mit kalter Chamäleonlösung (BECKMANN, *J.pr.* [2] 17, 469). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 136,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem. Reduktionsmittel und PCl_5 sind ohne Wirkung auf das Sulfon.

Ein Bromid $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Br_2$ entsteht in sehr kleiner Menge, neben anderen Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Aethylsulfid (DEHN, *A. Spl.* 4, 102). Das

entsprechende Nitrat bildet mit $AgNO_3$ ein in Blättchen krystallisirendes, in H_2O schwer lösliches Doppelsalz. — $(C_2H_5)_2S.C_2H_4.Cl_2.PtCl_4$. Gelber, unlöslicher Niederschlag.

Diisoamyläther (Aethylendiisoamylsulfid) $C_{12}H_{26}S_2 = (C_5H_{11}S)_2.C_2H_4$. Siedep.: 245—255° (EWERLÖF, *B.* 4, 716). Giebt mit Salpetersäure Aethylendiisoamylsulfoxyd $(C_5H_{11}SO)_2.C_2H_4$ — Tafeln; in H_2O schwer löslich. Schmelzp.: 145—150°.

4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Thioglycerine: CARIUS, *A.* 124, 221.

Monothioglycerin $C_3H_8O_2S = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.SH$. *Bildung.* Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei höchstens 50°.

Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von $C_6H_{12}O_3S$ (?). — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch (schwere) Metalle vertreten.

$Hg(C_3H_7O_2S)_2$. Weifses Pulver. Schmilzt bei 50—60°. — $Pb(C_3H_7O_2S)_2$. Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

Dithioglycerin $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2(SH)$. *Bildung.* Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS (CARIUS). Zähflüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und $C_6H_{12}OS_3$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. Enthält zwei durch schwere Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Hg.C_3H_6OS_2$. Weifs, schmilzt gegen 90°. — $Pb.C_3H_6OS_2$. Gelbes Pulver.

Trithioglycerin $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS (CARIUS). — Spec. Gew. = 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei 140° in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid $C_3H_6S_2$. Enthält drei durch schwere Metalle vertretbare Wasserstoffatome.

$Pb_3(C_3H_5S_3)_2$. Gelb. — $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$. Schmutzig blaugrün. — $Ag_3.C_3H_5S_3$. Gelblich.

B. Sulfide.

Die Alkylsulfide sind Verbindungen von Alkoholradikalen mit Schwefel. Sie gehen hervor durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern durch Schwefel. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkyljodide u. s. w. oder der ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkaliumlösung. I. $2CH_3J + K_2S = (CH_3)_2S + 2KJ$. II. $2C_2H_5.KSO_4 + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4$. Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, und zwar um so mehr, je gröfser die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des Alkalisulfids, durch Wasser, in freies Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen Grunde werden bei der Darstellung von Mercaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, namentlich bei Anwendung schwächerer Basen (Na_2S statt K_2S). Leitet man während der Destillation H_2S ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Mercaptan entzogen. $C_2H_5.SH + KHO = C_2H_5.SK + H_2O$ und $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$ (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 218).

Die Sulfide sind flüssig, flüchtig, indifferent. Da sie keinen freien Wasserstoff (in der Form von SH) enthalten, so verbinden sie sich nicht mit Metalloxyden, und Natrium ist ohne Wirkung auf sie. Sie verbinden sich aber mit einigen Metallchloriden, wie $HgCl_2$. Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und dann in Sulfone übergeführt, indem ein und hierauf zwei Atome Sauerstoff sich an ein Atom Schwefel anlagern. Durch Reduktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) wieder in Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäuresalzen mit Alkyljodiden. $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$ (OTTO, *B.* 13, 1274). Sie entstehen ferner bei der trockenen Destillation von Sulfonsäuren $(C_nH_{2n-1}O_2)_2SO_2$.

Aus Sulfodiessigsäure entsteht Dimethylsulfon. $(CO_2H.CH_2)_2.SO_2 = (CH_3)_2SO_2 + 2CO_2$. Alkyljodide lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodide starker Basen. Diese Jodide liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze, sind nicht unzersetzt flüchtig (OEFELE). — Chlor wirkt auf die Sulfide substituirend ein. Brom (2 Atome) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

1. Sulfide $C_nH_{2n+2}S = (C_nH_{2n+1})_2S$.

1. Methylsulfid $C_2H_6S = (CH_3)_2S$. *Bildung.* Aus K_2S und CH_3Cl (REGNAULT, *A.* 34, 26). — Siedep.: 37,1—37,5° bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 453); spec. Gew. = 0,845 bei 21° (REGNAULT). Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $(CH_3)_2S.Br_2$ (CAHOURS, *A.* 135, 355). — $(CH_3)_2S.HgCl_2$. — $2(CH_3)_2S.PtCl_4$ (LOIR, *A.* 87, 371). — $(CH_3)_2S.HgJ_2$. Gelbe Krystalle, die bei 87° schmelzen (LOIR, *A.* 107, 234).

Chlor bildet die öligen Substitutionsprodukte $(CH_2Cl)_2S$, $(CHCl_2)_2S$ und $(CCl_3)_2S$, von denen nur das letzte unzersetzt bei 156—160° siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43, 283).

Koncentrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu **salpetersaurem Methylsulfoxyd** $(CH_3)_2SO.HNO_3$ (zerfließliche Nadeln), aus denen durch Baryumcarbonat das freie Oxyd als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen erstarrt (SAYTZEW, *A.* 144, 148). Dieses Oxyd verbindet sich direkt mit Salpetersäure und wird durch Zn und H_2SO_4 zu Methylsulfid reducirt.

Dimethylsulfon $C_2H_6SO_2 = (CH_3)_2SO_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre (SAYTZEW, *A.* 144, 148). Sulfodiessigsäure $(CO_2H.CH_2)_2SO_2$ zerfällt bei 200° in CO_2 und Dimethylsulfon (LOVÉN, *B.* 17, 2819). — Prismen, schmilzt bei 109° und siedet bei 238° ohne Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 32,36 (ber. = 32,3) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 451).

Trimethylsulfinverbindungen $(CH_3)_3S.R$. Methylsulfid verbindet sich, schon in der Kälte, mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$, das in Prismen krystallisirt (CAHOURS, *A.* 135, 355). Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalische, ölige Base $(CH_3)_3S.OH$ erhalten. Auch beim Erhitzen von Methylsulfid mit Aethylenbromid, Methylenjodid, HJ oder HBr entstehen Trimethylsulfinsalze (CAHOURS, *A.* 135, 355; Salze: *A. ch.* [5] 10, 13). $3(CH_3)_2S + C_2H_4.Br_2 = 2S(CH_3)_3Br + C_2H_4.S$. Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.) CH_3J mit (1 Mol.) Schwefel auf 160—190° (KLINGER, *B.* 10, 1880) und von frisch gefälltem, trocknem Arsentrisulfid mit CH_3J auf 100° (KLINGER, *B.* 15, 881). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind ungemein zerfließlich. — $[(CH_3)_3SCl]_2.PtCl_4$. Kombinationen von Würfel und Oktaëder (KLINGER). — $(CH_3)_3SCl.AuCl_3$. Dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — Dichlorojodid $(CH_3)_3S.Cl_2J$. *Bildung.* Man leitet Chlorgas über das Dibromojodid; entsteht auch beim Uebergießen von Trimethylsulfinchlorid mit Chlorjod (DOBBIN, MASSON, *J. pr.* [2] 31, 41). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 103—104°. In der alkoholischen Lösung bewirkt $PtCl_4$ einen Niederschlag von $[(CH_3)_3S.Cl]_2.PtCl_4$. Liefert mit wässerigem Ammoniak Jodstickstoff, während mit trocknem Ammoniakgas eine Verbindung $(CH_3)_3S.Cl_2J.2NH_3$ entsteht. — Dibromojodid $(CH_3)_3S.Br_2J$. *Darstellung.* Man lässt Bromdämpfe, in der Kälte, auf Trimethylsulfinjodid einwirken (DOBBIN und MASSON, *J. pr.* [2] 31, 37). — Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 94—95°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird durch $PtCl_4$ das Trimethylsulfinsalz $[(CH_3)_3S.Cl]_2.PtCl_4$ gefällt. Chlor erzeugt das Dichlorojodid $(CH_3)_3S.Cl_2J$. Mit wässerigem Ammoniak entsteht ein explosiver Körper (Jodstickstoff). Leitet man trocknes Ammoniakgas über die Krystalle, so entsteht die Verbindung $(CH_3)_3S.Br_2J.2NH_3$. Dieselbe ist apfelgrün, amorph, nicht explosiv. Schmelz.: 75—80°. Verliert an trockner Luft rasch Ammoniak. — Chlorbromojodid $(CH_3)_3S.ClBrJ$. *Bildung.* Aus Trimethylsulfinbromid und Chlorjod (DOBBIN, MASSON, *J. pr.* [2] 31, 42). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 87°. — Trimethylsulfinsulfhydrat $(CH_3)_3S.HS + H_2O$. *Bildung.* Aus dem Oxyd und H_2S (BROWN, BLAIKIE, *J. pr.* [2] 23, 395). — Verhält sich wie die Alkalisulfhydrate. Löst Trimethylsulfinoxd und bildet das Sulfid $([CH_3]_3S)_2S$, das sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in Methylsulfid umsetzt. $(S[CH_3]_3)_2S = 3(CH_3)_2S$. — Trimethylsulfinsulfid löst Schwefelantimon und Schwefel; Letzteren unter Bildung von $[S(CH_3)_3]_2S_5$. Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfit $[(CH_3)_3S]_2.S_2O_3 + H_2O$. *Bildung:* Bei der Oxydation einer wässerigen Lösung von Trimethylsulfinpolysulfid an der Luft (BROWN, BLAIKIE). — Rechtwinkelige Prismen. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; liefert bei 135° Dimethylsulfid $(CH_3)_2S$ und Methylhyposulfit: $[(CH_3)_3S]_2S_2O_3 = (CH_3)_2S + (CH_3)_3.S.O.SO_2.SCH_3$ (BL., BR.). Das letztere

Salz oxydirt sich allmählich zu Sulfat; es entfärbt nicht Jodlösung. Das Sulfit krystallisirt gut; es entwickelt bei 175° Methylsulfid und hinterlässt eine krystallinische Masse $(CH_3)_3S.SO_3.CH_3$ (?). — $[(CH_3)_3S]_2S_2O_6 + H_2O$. Würfel, unlöslich in Alkohol. Zerfällt gegen 220° nach der Gleichung: $[(CH_3)_3S]_2.S_2O_6 = (CH_3)_2S.SO_4.CH_3 + (CH_3)_2S$ (BL., BR.). — Trimethylsulfinchromat und -jodat explodiren bei 140° (BROWN, BLAIKIE).

Das Acetat ist nicht krystallisirbar und zerfällt bei 100° in Methylsulfid und Methylacetat; ebenso verhält sich das Benzoat (BL., BR.). — Das Oxalat $[S(CH_3)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$ bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Methylsulfid und Oxalsäuredimethylester: $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 = 2(CH_3)_2S + (CH_3)_2.C_2O_4$.

Methyldisulfid $C_2H_6S_2 = (CH_3)_2S_2$. *Bildung.* Ganz wie bei Aethyldisulfid (siehe S. 346). — Siedep.: 116—118° (CAHOURS, *A.* 61, 92); bei 112,1° bei 743,8 mm (PIERRE, *A.* 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = 1,046 bei 18°. Verbindet sich mit Chlor zu $(CH_3)_2S_2Cl_2$, das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Durch überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 356). Verdünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in Methylthiosulfonsäuremethylester $(CH_3)_2S_2O_2$ über (LUKASCHEWICZ).

Perchlormethyltrisulfid $C_2Cl_6S_3 = (CCl_3)_2S_3$ entsteht, neben Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$, beim Einleiten von trocknem Chlor in, mit Jod versetzten, Schwefelkohlenstoff (RATHKE, *A.* 167, 209). — Platte Prismen, schmilzt bei 57,4°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in $CSCl_2$, ClS, CCl_4S und etwas CCl_4.

Perbrommethyltrisulfid (Carbotrithiohexabromid) $C_2Br_6S_3 = (CBr_3)_2S_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Schwefelkohlenstoff (HELL, URECH, *B.* 15, 275; 16, 1147). $CS_2 + 4Br = CS_2Br_4$ und $2CS_2Br_4 = C_2Br_6S_3 + SBr_2$. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) CS_2 und (4 Atomen) trocknen Broms 6—7 Tage lang stehen, destillirt das Produkt in gelinder Wärme und löst den öligen Rückstand in Alkohol (H., U., *B.* 15, 987).

Kleine, wasserhelle, stark glänzende, flache Prismen oder Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 125° unter Rothfärbung; verkohlt in höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. 100 Thle. siedender Alkohol lösen 5,5 Thle. 100 Thle. Aether lösen bei 0° 2,35 Thle. und beim Kochen 4,95 Thle.; etwas leichter löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroïn und besonders leicht in CS_2 und Brom. Löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Alkohol, wirkt aber auf Phenole leicht ein. Verdünnte Alkalien sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Beim Erwärmen mit koncentrirter Natronlauge wird Natriumpolysulfid gebildet: $C_2Br_6S_3 + 12NaOH = Na_2S_3 + 6NaBr + 2Na_2CO_3 + 6H_2O$. Ebenso wirkt Aetzbaryt. Auch bei längerem Kochen mit PbO und Wasser entstehen PbS, $PbBr_2$ u. s. w. Bei längerem Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, werden CO_2, COS, HBr und H_2SO_4 gebildet.

Perbrommethyltrisulfid zerfällt beim Erhitzen theilweise in CBr_4, CS_2Br_4, Bromschwefel und kleine Mengen eines indifferenten, blauen Körpers $C_9Br_4S_4 + 2H_2O$. Dieser blaue Körper ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löst sich aber mit blauer Farbe in Vitriolöl und Phenol (H., U., *B.* 16, 1144). $10C_2Br_6S_3 = CBr_4 + 10CS_2Br_4 + 6SBr_2 + C_9Br_4S_4$.

2. Aethylsulfid $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$. *Bildung.* Aus K_2S und C_2H_5Cl (REGNAULT, *A.* 34, 24; vgl. DÖBEREINER, *A.* 4, 172). Aus Zinkäthyl und Thionylchlorid $SOCl_2$ (GAUHE, *A.* 143, 266). Bei der Destillation von Quecksilbermercaptid: $(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS$.

Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 91°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0° (PIERRE, *J.* 1851, 51); Siedep.: 91,9° bei 754,7 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 451). Siedep.: 92,2—93° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,83676 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2882. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Thiophen C_4H_4S. — Aus einer alkoholischen Sublimatlösung wird durch Aethylsulfid die Verbindung $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$ krystallinisch gefällt. Sie krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. — $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$. Gelbe, bei 110° schmelzende Krystalle (LOIR, *A.* 107, 234). — $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$; $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 132).

Platosäthylsulfinsalze (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 27, 190). $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$. Wird durch Schütteln von Aethylsulfid mit (genau 2 Mol.) Kaliumplatinchlorür erhalten. — Hochgelbe, kurze Prismen. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, leicht in CS_2, äuſserst leicht in $CHCl_3$. Schmelzp.: 81°. Schüttelt man das Salz mit Wasser und Aethylsulfid, so scheidet sich, beim Stehen der wässerigen Flüssigkeit, ein isomeres (β-) Salz, $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$ ab, das in blassgelben, groſsen,

dünnen Tafeln krystallisirt und bei 106° schmilzt. — $2(C_2H_5)_2S + PtSO_4 + 7H_2O$. Grofse Krystalle, äufserst leicht löslich in Wasser.

Verbindung $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 108° (LOIR, *A. ch.* [3] 39, 441).

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: 1. $(C_2H_3Cl_2)_2S$ hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: 167-172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — 2. $(C_2H_2Cl_3)_2S$, flüssig; Siedep.: 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — 3. $(C_2HCl_4)_2S$, flüssig, Siedep.: 217—222°. — Durch weiteres Chloriren, im direkten Sonnenlicht, entstehen C_2Cl_6 und wahrscheinlich $(C_2Cl_5)_2S$ (RICHE, *A.* 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthyldisulfid $(C_2H_3Cl_2)_2S_2$, welches man aus C_2H_4 und Cl_2S_2 erhält (GUTHRIE, *A.* 116, 241).

Brom verbindet sich mit Aethylsulfid zu $(C_2H_5)_2SBr_2$, das gelbroth, krystallinisch ist und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid $(C_2H_5)_2SJ_2$ als schwarze Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHKE, *A.* 152, 214).

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu **Aethylsulfoxyd** $(C_2H_5)_2SO$. Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H_2SO_4 wird das Oxyd zu Aethylsulfid reducirt (SAYTZEW, *A.* 144, 153). Liefert mit trocknem Chlor Aethylchlorid und gechlorte Aethylsulfinsäuren. Leitet man Chlor in eine wässerige Lösung des Oxydes, so entstehen sofort HCl, Aethylchlorid und Aethylsulfonsäurechlorid (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447).

$(C_2H_5)_2SO.HNO_3$, Syrup (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in **Diäthylsulfon** $C_4H_{10}SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2$ über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846) und bei der trockenen Destillation der α-Sulfodipropionsäure $[CO_2H.CH(CH_3)]_2.SO_2$ (LOVÉN, *B.* 17, 2823). — Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei 70° und siedet unzersetzt bei 248°. Löst sich in 6,4 Thln. Wasser bei 16° Molekularbrechungsvermögen = 47,53 (ber. = 47,5) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 451). Von PCl_5 oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFELE, *A.* 132, 88). Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 150° entstehen Chloräthylsulfon $C_4H_9Cl.SO_2$, Trichloräthan, Tetrachloräthan und, bei überschüssigem Jodtrichlorid, Perchloräthan C_2Cl_6 und Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). Freies Chlor ist ohne Wirkung auf Aethylsulfon.

Triäthylsulfinjodid $C_6H_{15}SJ = S(C_2H_5)_3J$ entsteht leicht beim Kochen von $(C_2H_5)_2S$ mit Aethyljodid und Wasser (OEFELE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von HJ auf Aethylsulfid $(2[C_2H_5]_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5.SH)$, oder von HJ auf Mercaptan $(3C_2H_5.SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S)$, und von Aethyljodid auf Mercaptan $[C_2H_5.SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ]$ (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151).

Das Jodid krystallisirt in rhombischen Blättern. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in $(C_2H_5)_2S$ und C_2H_5J. Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodid. — Durch Silberoxyd erhält man daraus das freie Triäthylsulfinoxydhydrat $C_6H_{16}SO = S(C_2H_5)_3.OH$ in sehr zerfliefslichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lackmus, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. — Das salzsaure Salz giebt mit $PtCl_4$ die Verbindung $(S[C_2H_5]_3.Cl)_2.PtCl_4$ in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei 20,7° in 30 Thln. Wasser lösen. — $S(C_2H_5)_3Cl.4HgCl_2$. Löslich in 65,8 Thln. Wasser bei 20°, in 8 Thln. bei 80°. — $S(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. — $S(C_2H_5)_3J.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). — $3S(C_2H_5)_3.J + 2BiJ_3$. Orangegelber, mikrokrystallinischer Niederschlag. Verliert Triäthylsulfinjodid beim Waschen mit Weingeist (KRAUT, *A.* 210, 321). — $S(C_2H_5)_3J + BiJ_3$. Rothe Nadeln; unzersetzt löslich in kochendem Weingeist (KRAUT); — $2S(C_2H_5)_3J + 3BiJ_3 + 9H_2O$. Karminrother, mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in kaltem Alkohol. Beständig (KRAUT). — $S(C_2H_5)_3.NO_3.AgNO_3$. — Das Cyanid $S(C_2H_5)_3CN$ erhält man aus dem Jodid und AgCy. Es krystallisirt in Nadeln und zerfällt beim Kochen mit Natron in $(C_2H_5)_2S$, NH_3 und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868, 622).

Aethyldisulfid $C_4H_{10}S_2 = (C_2H_5)_2S_2$. *Bildung.* Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumdisulfid und Wasser (ZEISE, *A.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98). Durch Versetzen einer wässerigen Natriummercaptidlösung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). Entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriummercaptid (H. BÖTTGER, *A.* 223, 348). $2C_2H_5.SNa + S_2 = (C_2H_5.S)_2 + Na_2S$. Aus Mercaptan und koncentrirter H_2SO_4 (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590). $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$. Aus Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$ und HJ (Siedep.: 127°) bei 160° (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206).

Knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.: 152,8—153,4° (kor.) bei 730 mm; spec. Gew. = 0,99267 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2882. In Wasser sehr wenig löslich. Giebt mit verdünnter HNO_3 Aethylthiosulfonsäureäthylester $C_2H_5SO_2.SC_2H_5$. Mit Aethyljodid liefert Aethyldisulfid Triäthylsulfinjodid. Liefert beim Erhitzen mit Schwefel auf 150—180° Aethyldisulfid und höhere Sulfide. Wird von SCl, $SOCl_2$, SO_3HCl und SO_2Cl_2 total verkohlt (BÖTTGER).

Dichloräthyldisulfid $C_4H_8Cl_2S_2 = (CH_2Cl.CH_2)_2S_2$ entsteht aus Aethylen C_2H_4 und Chlorschwefel (SCl) bei 100° (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. = 1,346 bei 19°, dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem $[CH_2(OH).CH_2]_2S_2$ entsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichloräthyldisulfid in Hexachloräthylsulfid $(C_2H_2Cl_3)_2S$ über.

Tetrachloräthyldisulfid $C_4H_6Cl_4S_2 = (C_2H_3Cl_2)_2S_2$ erhält man beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Chlorschwefel (SCl) (GUTHRIE, *A.* 116, 234).

Blassgelbes Oel, spec. Gew. = 1,599 bei 11°; nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser unlöslich, giebt mit Chlor: $(C_2H_2Cl_3)_2S$.

Aethyltetrasulfid $C_4H_{10}S_4 = (C_2H_5)_2S_4$ bildet sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf Mercaptan, beide in CS_2 gelöst (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 214). $2C_2H_5.SH + S_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$. Es ist ein widrig riechendes Oel, das bei der Destillation, im Dampfstrome, in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 150° geht es in **Pentasulfid** $(C_2H_5)_2S_5$ über, das eine zähe Masse bildet.

Methyläthylsulfid $C_3H_8S = CH_3.S.C_2H_5$. Siedep.: 65—66° (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206); spec. Gew. = 0,837 bei 20° (CLAESSON). Giebt bei der Oxydation öliges $(CH_3)(C_2H_5)SO$. — $(CH_3.S.C_2H_5)_2.HgJ_2$. Gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64).

Methyläthylsulfon $C_3H_8SO_2 = (CH_3.C_2H_5)SO_2$. *Bildung.* Beim Oxydiren des Sulfids $(CH_3.C_2H_5)S$ mit rauchender Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 455). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 36°. Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, äufserst leicht in C_6H_6 und $CHCl_3$.

Methyldiäthylsulfinjodid $C_5H_{13}SJ = (C_2H_5)_2.CH_3.SJ$ bildet sich durch Erwärmen auf 100° von $(C_2H_5)_2S$ mit CH_3J und $^1/_4$ Vol. H_2O (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). — Es ist ein Syrup. Auch die anderen Salze der Base krystallisiren schwer, leichter die Doppelsalze. — Das Chloroplatinat krystallisirt regulär; es schmilzt unter Zersetzung bei 214°. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.AuCl_3$. Lange, gelbe Nadeln, die bei 192° schmelzen. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCl.6HgCl_2$. Hexagonale Krystalle, Schmelzp.: 198°. — $(C_2H_5)_2CH_3.SCN.HgJ_2$.

Das isomere **Aethylmethyläthylsulfinjodid** $(C_2H_5)(CH_3)S.C_2H_5J$ entsteht aus Methyläthylsulfid und C_2H_5J (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 207). — Es krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Nadeln. — Das Chloroplatinat schmilzt bei 186°; es krystallisirt monoklin und geht durch längeres Digeriren seiner wässerigen Lösung in die isomere Verbindung des Methyldiäthylsulfins über. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 178°. — $(C_2H_5)(SCH_3)(C_2H_5)Cl.2HgCl_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 112°. — $(C_2H_5)(CH_3S)(C_2H_5)CN.HgJ_2$. Schmelzp.: 98°.

Erhitzt man CH_3J und $(C_2H_5)_2S$ auf 120°, statt auf 100°, so erhält man kein Methyldiäthylsulfinjodid, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodid. $2(C_2H_5)_2S + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5J$. Aethyljodid wirkt selbst bei 150° auf $(CH_3)_3SJ$ nicht ein, aber Methyljodid und $(C_2H_5)_3SJ$ setzen sich leicht um: $(C_2H_5)_3SJ + 3CH_3J = (CH_3)_3SJ + 3C_2H_5J$ (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 205).

3. Propylsulfide $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$. 1. Normalpropylsulfid $(CH_3.CH_2.CH_2)_2S$. Siedep.: 130—135°; spec. Gew. = 0,814 bei 17° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). — $S(C_3H_7)_3J$ (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 47).

Propylsulfoxyd $C_6H_{14}SO = (C_3H_7)_2SO$. Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Propylsulfoxyd entstehen: Propylsulfonsäure, Chlorpropylsulfonsäure, Dipropylsulfon und die Chloride $C_3H_5Cl_3$ und $C_3H_4Cl_4$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 329).

Dipropylsulfon $C_6H_{14}SO_2 = (C_3H_7)_2SO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung des Oxyds $(C_3H_7)_2SO$ (SPRING, WINSSINGER). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 29—30°.

Propyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = (C_3H_7)_2S_2$. Siedep.: 192,5° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

2. Isopropylsulfid $[(CH_3)_2.CH]_2S$. Siedep.: 120,5° bei 763,1 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). Wird von Salpetersäure zu Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man Isopropylsulfon

$(C_3H_7)_2SO_2$, das krystallinisch ist, bei 36° schmilzt und sich in Wasser äußerst leicht löst (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 460).

Isopropyldisulfid $C_6H_{14}S_2 = (C_3H_7)_2S_2$. Siedep.: 174,5° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

4. Butylsulfide $C_8H_{18}S = (C_4H_9)_2S$. 1. Normalbutylsulfid $[CH_3(CH_2)_3]_2S$. Siedep.: 182°; spec. Gew. = 0,8523 bei 0° (SAYTZEW, *A.* 171, 253). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,3 führt es in das Oxyd $(C_4H_9)_2SO$ über, welches in Nadeln krystallisirt und bei 32° schmilzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt das Sulfon $(C_4H_9)_2SO_2$ — Krystallplatten, Schmelzp.: 43,5° (GRABOWSKY, *A.* 175, 348).

2. Isobutylsulfid $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2S$. Siedep.: 172–173° bei 747 mm; (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 171, 254); Siedep.: 170,5° bei 752 mm; spec. Gew. = 0,8363 bei 10° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 445).

Isobutylsulfoxyd $C_8H_{18}SO = (C_4H_9)_2SO$ entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfids mit koncentrirter HNO_3 (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 446). — Schmelzp.: 68,5°. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $(C_4H_9)_2SO.HNO_3$. Syrup. — Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

Isobutylsulfon $C_8H_{18}SO_2 = (C_4H_9)_2SO_2$. Flüssig, erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 17°. Spec. Gew. = 1,0056 bei 18°. Siedet unzersetzt bei 265°. Sehr beständig (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 448).

Disulfid $C_8H_{18}S_2 = (C_4H_9)_2S_2$. Siedep.: 220° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

3. Sekundärbutylsulfid $[CH_3.CH.C_2H_5]_2S$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8317 bei 23°. Verbindet sich mit CH_3J zu $(C_4H_9)_2.CH_3.SJ$ (REYMANN, B. 7, 1288).

5. Isoamylsulfid $C_{10}H_{22}S = (C_5H_{11})_2S$. Siedep.: 216° (BALARD, *A.* 52, 312). Siedep.: 214,2–215° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,84314 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2883. — Giebt mit rauchender Salpetersäure das

Sulfoxyd $C_{10}H_{22}SO = (C_5H_{11})_2SO$. Nadeln. Schmelzp.: 37—38°; in H_2O unlöslich (SAYTZEW, *A.* 139, 354). Liefert beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser: Isoamylsulfonsäure und deren Chlorid, Chlorisoamylsulfonsäure, Isoamylsulfon, Isovaleriansäure sowie deren Chlorid und Anhydrid, Chlorisovaleriansäure, sowie $C_5H_9Cl_3$, $C_5H_8Cl_4$ u. a. (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 539).

Isoamylsulfon $C_{10}H_{22}SO_2 = (C_5H_{11})_2SO_2$. *Bildung.* Beim Oxydiren des Isoamylsulfoxydes $(C_5H_{11})_2SO$ mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxyd, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, direkt zu Isoamylsulfonsäure, ohne das Sulfon $(C_5H_{11})_2SO_2$ zu bilden (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 31°. Siedet unzersetzt bei 295°. Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Sehr beständig. PCl_5, sowie Reduktionsmittel (HJ, Zn und H_2SO_4 u. s. w.) sind ohne Wirkung. Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf 130° entstehen Chlorisoamylsulfon $C_5H_{11}.SO_2.C_5H_{10}Cl$ (bei 330° siedende Flüssigkeit), Dichlorisoamylsulfon $C_{10}H_{20}Cl_2SO_2$ (nicht destillirbar), gechlortes Pentan und $SO_2.Cl_2$ (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 538).

Isoamyldisulfid $C_{10}H_{22}S_2 = (C_5H_{11})_2S_2$. Siedep.: 250° (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940). Spec. Gew. = 0,918 bei 19° (HENRY, *J.* 1847/48, 699).

$(C_5H_{10}Cl)_2.S_2$ s. Amylen S. 147.

Aethylisoamylsulfid $C_7H_{16}S = C_2H_5.S.C_5H_{11}$. Siedep.: 158–159°; spec. Gew. = 0,852 bei 0° (SAYTZEW, *A.* 139, 361; 144, 145). Giebt mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$, ein dickes, nicht unzersetzt siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 449). — Mit CH_3J auf 100° erhitzt, liefert das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodid. $(C_2H_5.C_5H_{11})S + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + C_2H_5J + C_5H_{11}J$.

Aethylisoamylsulfon $C_7H_{16}SO_2 = (C_5H_{11}.C_2H_5)SO_2$. *Bildung.* Aus dem Sulfoxyd $(C_5H_{11}.C_2H_5)SO$ und $KMnO_4$ (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 450). — Dicke Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 13,5°; spec. Gew. = 1,0315 bei 18°. Siedep.: 270°.

6. Hexylsulfid $C_{12}H_{26}S = (C_6H_{13})_2S$. Aus $C_6H_{13}.Cl$ (aus Petroleum) und K_2S (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 291). — Flüssig, Siedep.: 230°.

7. Oktylsulfid $C_{16}H_{34}S = (C_8H_{17})_2S$. Aus Heracleumalkohol (MÖSLINGER, *A.* 185, 59). — Siedet nicht unzersetzt über 310°. Spec. Gew. = 0,8419 bei 17°.

8. Cetylsulfid $C_{32}H_{66}S = (C_{16}H_{33})_2S$. Blättchen, Schmelzp.: 57,5° (FRIDAU, *A.* 83, 16).

2. Sulfide $C_nH_{2n}S$.

1. Methylensulfid $(CH_2.S)_3$ siehe Ameisensäurealdehyd.

2. Aethylensulfid $C_2H_4.S$.

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol, Aether, CS_2 fast unlöslich und geht beim Erhitzen, für sich oder mit CS_2, auf 160° über in

Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2 = \begin{matrix} CH_2.S.CH_2 \\ CH_2.S.CH_2 \end{matrix}$ (CRAFTS, *A.* 124, 110; 128, 220). Dieses entsteht auch durch Erhitzen von Aethylentrithiocarbonat $C_2H_4.CS_3$ oder von Aethylenquecksilbermercaptid $C_2H_4.S_2Hg$ mit Aethylenbromid auf 150° (HUSEMANN, *A.* 126, 280). Man destillirt im Wasserstoffstrome und krystallisirt das Destillat aus Weingeist um.

Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen Prismen. Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 199—200°; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16) (H.). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Löslich in Alkohol, Aether und besonders in CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit NH_3. Von HNO_3 wird es zu Diäthylensulfoxyd $C_4H_8S_2O_2$ oxydirt.

Verbindungen: HUSEMANN. — $C_4H_8S_2.HgCl_2$. Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von $HgCl_2$ und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich. — $C_4H_8S_2.HgJ_2$. Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. — $C_4H_8S_2.PtCl_4$. Hellorangefarbenes, amorphes Pulver. $C_4H_8S_2.2AuCl_3$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag. — $3C_4H_8S_2.4AgNO_3$. Kleine, monokline Krystalle.

Bromid $C_4H_8S_2.Br_4$. *Darstellung.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in CS_2 wird mit trockenem Brom gefällt (HUSEMANN, *A.* 126, 287).

Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt sich an feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei 96° unter Zersetzung.

Jodid $C_4H_8S_2.J_4$. Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.: 132—133°. Unlöslich in H_2O. Leicht löslich in kochendem Alkohol (HUSEMANN, *A.* 126, 289).

Oxyd $C_4H_8S_2.O_2$. *Bildung.* Bei der Zersetzung des Chlorids oder Bromids mit H_2O; aus Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, *A.* 125, 123; HUSEMANN, *A.* 126, 290).

Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd $C_4H_6Cl_2S_2O_2$ aus. Es ist ein Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Weingeist, etwas besser in Wasser.

Dioxyd (Diäthylendisulfon) $C_4H_8S_2O_4$. *Bildung.* Diäthylendisulfid wird ½ Stunde lang mit rauchender HNO_3 auf 150° erhitzt (CRAFTS, *A.* 125, 124). — Krystallisirt aus sehr koncentrirter Salpetersäure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in gewöhnlicher Salpetersäure. Löslich in Kalilauge.

Diäthylensulfobromid $C_4H_8Br_2S = C_2H_4S.C_2H_4Br_2$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Aethylsulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser auf 124—130° erhitzt. Es bildet sich Aethylbromid, das man abdestillirt. Wird die rückständige wässerige Flüssigkeit filtrirt, so bleibt Diäthylendisulfid $C_4H_8S_2$ auf dem Filter. Das Filtrat hält Bromide, welche durch Ag_2O und HCl in Chloride übergeführt werden. Die heiſse Lösung derselben versetzt man mit $PtCl_4$; es fällt zunächst $(C_2H_4.S)(C_2H_4.Cl_2)(PtCl_4)$ nieder und hierauf Aethylendiäthylsulfinplatinchlorid $C_2H_4.(C_2H_5)_2SCl_2.PtCl_4$. Diese beiden Salze werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthylsulfinchlorid, wird durch $PtCl_4$ erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, *A. Spl.* 4, 83). Es finden demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_4.Br_2 = C_2H_4.S + 2C_2H_5Br$ und II. $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$. — Daneben entstehen Additionsprodukte: $C_2H_4S.C_2H_4.Br_2$ und $C_2H_4S.(C_2H_5.Br)_2 = C_2H_4Br_2.(C_2H_5)_2S$ (S. 342).

3. Propylensulfid C_3H_6S.

Bildung. Aus Propylenbromid und alkoholischem Na_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 296). Amorphes Pulver; geht nicht, beim Erwärmen, in eine polymere Form über.

4. Amylensulfid $C_5H_{10}.S$.

Bildung. Amylenchlorosulfid $(C_5H_{10}ClS)_2$ (S. 147) wird mit Alkohol und Zink gekocht (GUTHRIE, *A.* 121, 115).

Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,907 bei 13°. — $(C_5H_{10}S)_2.O$, $(C_5H_{10}S.Cy)_2$, $(C_5H_{10}S.CyS)_2$ u. s. w. S. 147.

Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol. CS_2 sehr allmählich, erst bei 0°, dann bei 15—20°, 50—60° und zuletzt bei 100° auf einander einwirken, so entsteht eine feste, braune Masse $C_5H_{10}S_2Zn = Zn(C_2H_5)_2 + CS_2$ (GRABOWSKY, *A.* 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien. Mit Säuren entwickelt sie H_2S und ein Oel $C_5H_{10}S$. Dasselbe entsteht auch bei der trockenen Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei 130—150°. Dampfdichte = 3,2 (ber. = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$. Alkoholisches Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von $C_5H_{10}O.Ag_2O.AgNO_3$.

3. Sulfide $C_nH_{2n-2}S$.

1. **Allylsulfid** (Knoblauchöl) $C_6H_{10}S = (C_3H_5)_2S$. *Vorkommen.* Im Knoblauch (Allium sativum), in den Blättern von Alliaria officinalis, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von Thlaspi arvense (WERTHEIM, *A.* 51, 289; 55, 297). Im Kraut und Samen von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris u. a. (PLESS, *A.* 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer komplicirteren Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myronsaurem Kalium. Die Samen von Thlaspi arvense z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie, vor der Destillation mit Wasser, auf 100°, oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen [Samen von Brassica napus, Cochlearia draba, Lepidiumarten (Kresse), Rettig (Raphanus sativus)] liefern schwefelhaltige Oele (PLESS). Das Oel der Asa foetida verhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASIWETZ, *A.* 71, 23). — *Bildung.* Aus Senföl (Allylrhodanid) und K_2S bei 100° (WERTHEIM, *A.* 55, 297). Aus Allyljodid und K_2S (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 102, 291).

Flüssig. Siedep.: 140°. Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich.

$2AgNO_3.C_6H_{10}S$. Fällt beim Mischen von Allylsulfid mit alkoholischem Silbernitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher in heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Allylsulfid ab (LUDWIG, *A.* 139, 121). — Auch mit $PtCl_4$, alkoholischer Sublimatlösung u. s. w. liefert das Knoblauchöl Niederschläge.

Triallylsulfinjodid $C_9H_{15}SJ = S(C_3H_5)_3J$ (?). *Bildung.* Aus Allylsulfid und CH_3J (CAHOURS, *Z.* 1865, 438).

Allyltrisulfid $C_6H_{10}S_3 = (C_3H_5)_2S_3$ (?). *Bildung.* Durch Schütteln eines Gemenges von 1 Thl. CS_2 und 2 Thln. Aethyljodid mit Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLZ, *J.* 1860, 397).

Gelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 1,012 bei 15°. Unlöslich in Wasser. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Giebt mit alkoholischem Sublimat einen weifsen Niederschlag $C_6H_{10}S_3.6HgCl_2$.

2. **Hexenylsulfid** $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$ s. Hexenylalkohol $C_6H_{12}O$ S. 263.

4. Sulfide $C_nH_{2n-4}S$.

1. **Thiophen** $C_4H_4S = \begin{matrix} CH-CH\beta \\ CH.S.CH\alpha \end{matrix}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge (zu 0,5%) im Steinkohlenbenzol (V. MEYER, *B.* 16, 1471). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben H_2S, Kohle und CS_2, beim Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel (V. MEYER, SANDMEYER, *B.* 16, 2176). Beim Durchleiten von Aethylsulfid durch ein glühendes Rohr (KEKULÉ, *B.* 18, 217; CALM, *B.* 18, 217). Beim Ueberleiten von Aethylen, Leuchtgas oder Ligroïndämpfe über erhitzten Pyrit (NAHNSEN, *B.* 18, 217). Beim Kochen von Crotonsaure, Buttersäure (aber nicht Isobuttersäure) oder Paraldehyd mit Schwefelphosphor; aus Aether und Schwefelphosphor bei 300° (NAHNSEN). — *Darstellung.* Man schüttelt 10 Vol. reinstes Theerölbenzol vier Stunden lang mit 1 Vol. Vitriolöl, hebt dann die Benzolschicht ab und sättigt die Säure mit $PbCO_3$. Die erhaltenen Bleisalze der Thiophensulfonsäuren destillirt man mit einer äquivalenten Menge Salmiak, verdünnt das übergegangene Destillat mit dem hundertfachen Volumen Ligroïn (vorher durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure gereinigt) und schüttelt es ein bis zwei Stunden lang mit Vitriolöl (10 Vol. auf 1 Vol. Destillat). Man verdünnt dann die Säureschicht sofort mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und destillirt das gebildete Bleisalz

mit der äquivalenten Menge Salmiak. Das Destillat wird rektificirt (M.). Schüttelt man Benzol (zwei Stunden lang) mit kleinen Mengen Vitriolöl (z. B. 4 Thle. auf 100 Thle. Benzol), so wird zwar nicht alles Thiophen ausgezogen, dafür aber kein Benzol und man erhält beim Absättigen mit Blei ein Bleisalz, aus welchem durch Destillation mit NH_4Cl sofort reines Thiophen erhalten werden kann (V. MEYER, *B.* 17, 2642).

Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 84° (kor.). Erstarrt nicht bei — 20°. Spec. Gew. = 1,062 bei 23°. Dampfdichte = 3,0 (ber. = 2,9). Bleibt beim Kochen mit Natrium unverändert. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Liefert beim Schütteln mit Isatin und Vitriolöl einen blauen Farbstoff (Indophenin) (Nachweis von Thiophen). Dieselbe Reaktion zeigen die meisten Thiophenderivate, doch tritt bei diesen die Blaufärbung erst in der Wärme ein. Thiophen geht ganz ähnliche Kondensationen ein wie Benzol. So liefert es mit Chloral und Vitriolöl das Derivat $CCl_3.CH(C_4H_3S)_2$. Mit Benzoylchlorid und Chloraluminium entsteht Thienylphenylketon $C_4H_3S.CO.C_6H_5$. Mit Benzoylameisensäure und Vitriolöl entsteht die Verbindung $C_{12}H_8SO_2$, welche sich in $CHCl_3$ mit carmoisinrother, in Vitriolöl mit tiefviolettrother Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Lösung in Vitriolöl blau. Ueberhaupt giebt Thiophen mit (H_2SO_4 und) Körpern, welche die Gruppe $R.CO.CO.R_1$ enthalten, gefärbte Kondensationprodukte. Liefert mit Brom Substitutionsprodukte; löst sich unter tiefbrauner Färbung in Vitriolöl dabei eine Sulfonsäure bildend, welche bei der trockenen Destillation Thiophen regenerirt. Bei längerer Berührung mit Vitriolöl zersetzt sich das Thiophen unter Entwickelung von H_2S, dann von SO_2 und Bildung eines amorphen, unlöslichen Niederschlages. Beim Durchleiten von Thiophen durch eine glühende Röhre entsteht Dithienyl $C_8H_6S_2$. Ein Atom Wasserstoff kann aus dem Thiophen überhaupt leicht eliminirt werden. So entsteht aus Thiophen, Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$ und Vitriolöl der Körper $C_6H_5.CH_2.C_4H_3S$.

(α-?)**Chlorthiophen** $C_4H_3ClS = S\begin{matrix}\diagup CCl:CH \\ \diagdown CH:CH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in abgekühltes Thiophen (WEITZ, *B.* 17, 794).

Flüssig. Siedep.: 130°. Indifferent. Giebt die Indopheninreaktion.

Dichlorthiophen $C_4H_2Cl_2S = S\begin{matrix}\diagup CCl:CH \\ \diagdown CCl:CH\end{matrix}$ (?). Bildung und Verhalten wie bei Chlorthiophen (WEITZ, *B.* 17, 795). — Siedep.: 170°.

Tetrachlorthiophen C_4Cl_4S. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in Dibromthiophen. Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht, dann mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionnirt den Rückstand (WEITZ, *B.* 17, 795). — Lange, atlasglänzende Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36°.

Bromthiophen C_4H_3BrS. *Darstellung.* Man übergiefst abgekühltes Thiophen mit Brom, versetzt das Produkt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Natron, kocht ihn hierauf mit alkoholischer Kalilauge und rektificirt endlich (V. MEYER, *B.* 16, 1472).

Nach Brombenzol riechende Flüssigkeit. Siedep.: 149—151°. Spec. Gew. = 1,652 bei 23°. Entwickelt mit Vitriolöl HBr. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine blaue Färbung. Wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert.

Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S = S\begin{matrix}\diagup CBr:CH \\ \diagdown CBr:CH\end{matrix}$ (?). *Darstellung.* Wie bei Bromthiophen (V. MEYER). — Nach Brombenzol riechendes Oel. Siedep.: 210,5—211° (kor.). Spec. Gew. = 2,147 bei 23°. Wird durch Natriumamalgam oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung nicht verändert. Giebt mit Isatin und Vitriolöl sehr langsam eine tiefblaue Färbung.

Tetrabromthiophen C_4Br_4S. *Darstellung.* Dibromthiophen und überschüssiges Brom bleiben 24 Stunden lang, in der Kälte, stehen. Man verdampft das freie Brom, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Alkohol um (V. MEYER, KREIS, *B.* 16, 2172).

Zolllange, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Siedet fast unzersetzt bei 326° (kor.).

Jodthiophen C_4H_3JS. *Darstellung.* Man trägt, ohne abzukühlen, HgO in ein Gemisch von 50 g rohem Thiophen und 75 g Jod ein, bis alles Jod gelöst ist, filtrirt dann ab und wäscht das Jodquecksilber mit Aether. Filtrat und die ätherischen Flüssigkeiten werden zusammen verdunstet und der Rückstand fraktionnirt (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1559). — Oel. Siedep.: 182°. Gleicht ganz dem Jodbenzol.

Dijodthiophen $C_4H_2J_2S$. *Darstellung.* Wie bei Monojodthiophen. — Krystalle. Schmelzp.: 40,5° (DYSON, *B.* 17, 1558).

Nitrothiophen $C_4H_3S.NO_2$. *Bildung.* Man leitet einige Stunden lang Luft erst durch Thiophen (8 ccm) und dann durch (25 ccm) rauchende Salpetersäure, fällt dann mit Wasser und schüttelt das Ganze mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser und ganz verdünnter Natronlauge gewaschen, dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Hierbei verflüchtigt sich erst Mononitro- und dann Dinitrothiophen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Nitrothiophen durch Destillation gereinigt (V. Meyer, Stadler, *B.* 17, 2648).

Gleicht in Ansehen und Geruch ganz dem p-Nitrotoluol. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 224 bis 225° (kor.). Unlöslich in Alkalien. Färbt sich am Lichte allmählich roth. Löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure, unter Bildung einer Sulfonsäure, die sich auf Zusatz von Schwefelammonium fuchsinroth färbt (M., St., *B.* 17, 2779). Nitrothiophen wird von Reduktionsmitteln heftig angegriffen, ohne dabei Amidothiophen zu liefern.

Dinitrothiophen $C_4H_2S.N_2O_4$. *Bildung.* Siehe Mononitrothiophen (V. Meyer, Stadler, *B.* 17, 2649).

1. α-Derivat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°; Siedep.: 290°. Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Kalilösung dunkelroth gefärbt; überschüssiges Kali hebt die Färbung auf (M., St., *B.* 17, 2780).

2. β-Derivat. *Bildung.* Entsteht neben dem α-Derivat (M., St., *B.* 17, 2649). — Nadeln. Schmelzp.: 75—76°. Mit Wasserdämpfen etwas leichter flüchtig als das α-Derivat.

Dibromdinitrothiophen $C_4Br_2N_2O_4S = C_4Br_2(NO_2)_2S$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Vol. Bromthiophen und Vitriolöl 5 Vol. (Kreis, *B.* 17, 2047). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Alkohol).

Jodnitrothiophen $C_4H_2J(NO_2)S$. *Bildung.* Bei allmählichem Zutröpfeln von Salpetersäure zu Jodthiophen (Kreis, *B.* 17, 2073).

Citronengelbe, diamantglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°.

Thiophensulfinsäure $C_4H_4S_2O_2 = C_4H_3S.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiophensulfochlorid mit Zinkstaub (Weitz, *B.* 17, 800). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, kocht ihn dann mit Soda, engt die Sodalösung stark ein, übersättigt sie mit H_2SO_4 und zieht mit Aether aus.

Gelbliches Oel, das im Vakuum über H_2SO_4, zu Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Giebt die Indopheninreaktion.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätterige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Thiophensulfonsäuren $C_4H_4S_2O_3 = C_4H_3S.SO_3H$. 1. α-Säure $S\left\langle\begin{matrix}C(SO_3H)\\CH:CH\end{matrix}\right\rangle CH$. *Darstellung.* Siehe Thiophen (V. Meyer, Kreis, *B.* 16, 2172).

Zerfliefsliche Krystallmasse. Liefert bei der Destillation Thiophen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN oder gelbem Blutlaugensalz resultirt das Nitril der Thiophensäure $C_5H_4SO_2$.

Salze: Weitz, *B.* 17, 796. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Atlasglänzende Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kaum krystallinisch. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_6H_8S_2O_3 = C_4H_3S_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Säurechlorid und Natriumalkoholat (Weitz, *B.* 17, 799). — Gelbliches Oel.

Chlorid $C_4H_3S.SO_2Cl$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und PCl_5 (M., K.). — Gelbes Oel. Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen. Siedet unter Zersetzung oberhalb 200° (Weitz, *B.* 17, 798).

Bei längerem Stehen des Chlorids schied sich einmal eine kleine Menge eines isomeren (?) Chlorids ab, das bei 28° schmolz und unzersetzt siedete (Weitz).

Amid $C_4H_5NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 142° (Langer, *B.* 17, 1568). Gleicht ganz dem Benzolsulfamid (Meyer, Kreis, *B.* 16, 2173).

$Ag.C_4H_4NS_2O_2$. Perlmutterglänzende Schuppen, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ und NH_3 (Weitz, *B.* 17, 799).

2. β-Säure $S\left\langle\begin{matrix}CH:C(SO_3H)\\CH:CH\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-α-Thiophensulfonsäure mit Natriumamalgam (Langer, *B.* 17, 1567).

Chlorid $C_4H_3S_2O_2Cl = C_4H_3S.SO_2Cl$. Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 43° (Langer, *B.* 17, 1568). Kleine Mengen destilliren unzersetzt. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether.

Amid $C_4H_5S_2NO_2 = C_4H_3S.SO_2.NH_2$. Glänzende Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (LANGER, *B.* 17, 1568). Beim Erhitzen des Amids mit Vitriolöl und etwas Isatin entsteht eine tiefblaue Lösung.

Dibromthiophensulfonsäure $C_4H_2Br_2S_2O_3 = S\langle{}^{CBr:C.SO_3H}_{CBr:CH}$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Volume Dibromthiophen und Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1566).

Wird durch Natriumamalgam sehr leicht in β-Thiophensulfonsäure umgewandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Dibromthiophendisulfonsäure $C_4H_2Br_2S_3O_6 = S\langle{}^{CBr:C.SO_3H}_{CBr:C.SO_3H}$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Vermischen von 1 Vol. Dibromthiophen mit 4 Vol. Pyroschwefelsäure (LANGER, *B.* 17, 1569). Man giefst die Lösung nach einigen Minuten in Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in warmem Benzol und fällt mit Ligroïn. Die Salze entstehen durch Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden. — $Ba.C_4Br_2S_3O_6 + H_2O$. Atlasglänzende Spiefse. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_4Br_2S_3O_5$. Blättchen. Bräunt sich oberhalb 150° und schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (LANGER). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas weniger in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser langsam verändert, etwas schneller durch Alkalien.

Dithienyl $C_8H_6S_2 = C_4H_3S.C_4H_3S$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Thiophen durch ein schwach glühendes Rohr (NAHNSEN, *B.* 17, 789). — *Darstellung.* Man destillirt das Rohprodukt mit Wasserdämpfen NAHNSEN, *B.* 17, 2197). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 83°. Siedep.: 266° (kor.). Die Lösung in Vitriolöl ist im auffallenden Licht tiefgrün, im durchscheinenden Licht rothbraun. Wird aus dieser Lösung, durch Wasser, unverändert gefällt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl und Isatin entsteht eine violettblaue Lösung.

Perbromdithienyl $C_8Br_6S_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Dithienyl mit überschüssigem Brom (NAHNSEN, *B.* 17, 2198). Man kocht das Produkt mit Alkohol aus und krystallisirt es dann aus Benzol um. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 255°. Sehr wenig löslich in heifsem Alkohol und kaltem Benzol, leicht in kochendem Benzol.

Dithienylsulfonsäure $C_8H_6S_3O_3 = C_8H_5S_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen von 1 Thl. Dithienyl mit 20 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (NAHNSEN, *B.* 17, 2197). — Beim Glühen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl wird Dithienyl regenerirt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 170°). Krystallinische Masse.

Phenylthienylketon $C_{11}H_8SO = C_4H_3S.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 20 g rohem Thiophen und 25 g Benzoylchlorid mit 2 g $AlCl_3$ (COMEY, *B.* 17, 790). Das Produkt wird mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt.

Lange Nadeln (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 55°. Siedep.: 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Giebt mit Isatin und Vitriolöl, in der Wärme, eine blaue Färbung. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in Thiophen und Benzoësäure (resp. CO_2 und Benzol).

Phenylthienylacetoxim $C_{11}H_9NSO = C_4H_3S.C(N.OH).C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Phenylthionylketon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (COMEY, *B.* 17, 791).

Glänzende Prismen. Schmelzp.: 91—92°. Giebt mit Isatin und Vitriolöl eine violette Färbung.

2. Methylthiophen. 1. **Thiotolen** $C_5H_6S = CH_3.C_4H_3S$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Toluol aus Steinkohlentheer (V. MEYER, *B.* 16, 2970). — *Darstellung.* Man behandelt das Toluol zunächst mit Schwefelsäure, ganz wie bei der Darstellung von Thiophen, und versetzt 100 Thle. des aus der Sulfonsäure isolirten Thiotolens mit 37 g Jod und dann allmählich mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd. Man giefst vom HgJ_2 ab, zieht das HgJ_2 mit Aether aus und verdunstet alle Lösungen. Je 22 g des erhaltenen Rückstandes (Jodthiotolen) werden, in Alkohol gelöst, mit 10 g Natrium behandelt und die Lösung mit Wasser gefällt (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 788). — Man schüttelt Steinkohlentheertoluol mit Vitriolöl, versetzt dann 5 Thle. des Vitriolöls mit 1 Thl. Wasser und leitet Wasserdampf ein (K. SCHULZE, *B.* 17, 2853).

Flüssig. Siedep.: 113° (kor.). Spec. Gew. = 1,0194 bei 18°.

Dibromthiotolen $C_5H_4Br_2S$. Flüssig. Siedep.: 227—229° (V. MEYER, *B.* 16, 2970).

Tribromthiotolen $C_5H_3Br_3S$. *Darstellung.* Aus Thiotolen und überschüssigem Brom, in der Kälte (MEYER, KREIS, *B.* 17, 787). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°.

2. **Methylthiophen** *Bildung.* Aus Jodthiophen, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1562). — *Darstellung.* Wie bei Aethylthiophen.

Flüssig. Siedep.: 110—112°. Identisch mit Thiotolen?

3. **Sulfide** C_6H_8S. 1. **Aethylthiophen** $C_4H_3S.C_2H_5$. *Bildung.* Zu einer Lösung von 20 g Jodthiophen in absolutem Alkohol fügt man 10,4 g Aethylbromid und 10 g Natrium, destillirt, nach beendeter Wirkung, den Aether ab und fraktionnirt den Rückstand (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1560).

Flüssig. Siedep.: 132—134° (kor.). Spec. Gew. = 0,990 bei 24°. Verhält sich wie Thiophen.

2. **Thioxen** $C_4H_2S(CH_3)_2$ (?). *Vorkommen.* Findet sich im Steinkohlentheerxylol und wird daraus gewonnen wie Thiotolen aus Toluol (K. SCHULZE, *B.* 17, 2853).

Siedep.: 138°.

4. **Propylthiophen** $C_7H_{10}S = C_4H_3S.C_3H_7$. *Bildung.* Aus 25 g Jodthiophen, 20 g Propylbromid und 10 g Natrium (V. MEYER, KREIS, *B.* 17, 1561).

Flüssig. Siedep.: 157,5—159,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,974 bei 16°.

5. **Butylthiophen** $C_8H_{12}S = C_4H_3S.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Jodthiophen, Normalbutylbromid und Natrium (MEYER, KREIS, *B.* 17, 1561).

Flüssig. Siedep.: 181—182° (kor.). Spec. Gew. = 0,957 bei 19°.

5. Disulfide $C_nH_{2n+2}S_2$.

Es giebt zwei Reihen isomerer Disulfide $C_nH_{2n+2}S_2$: solche mit einwerthigen und solche mit zweiwerthigen Alkoholradikalen. In den ersteren sind die Schwefelatome unter sich verbunden, in den letzteren nicht.

$CH_3.S$ $CH_3.S$	$CH_2.S.CH_3$ $CH_2.S.CH_3$
Dimethyldisulfid	Dithioglykoldimethyläther.

Disulfide der ersten Reihe $(C_nH_{2n+1})_2S_2$ entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Kaliumdisulfid. Dieselben werden ebenfalls gebildet bei der Einwirkung von Jod auf Natriummercaptide (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 273). $2C_2H_5.SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$. Durch Reduktionsmittel gehen sie in Monosulfide über. Salpetersäure erzeugt aus denselben zunächst Aether einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure: $(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = (C_2H_5)_2.S_2O_2$ $(= C_2H_5SO_2.S.C_2H_5)$ und $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5.SO_3H$ (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641).

Die hierher gehörigen Verbindungen sind bei den Sulfiden $C_nH_{2n+2}S$ beschrieben (S. 345).

Disulfide der zweiten Reihe $C_nH_{2n}(S.C_nH_{2n+1})_2$ sind nichts anderes als die Aether der Dithioglykole $C_nH_{2n}(SH)_2$. Man erhält sie durch Behandeln der Natriumsalze der Dithioglykole mit Alkyljodiden. Die betreffenden Verbindungen sind bei den Thioglykolen $C_nH_{2n+2}S_2$ abgehandelt (S. 342).

6. Trisulfide $C_nH_{2n+2}S_3$.

1. **Sulfide** $C_2Cl_6S_3$, $C_2Br_6S_3$ s. S. 345.

2. **Orthothioameisensäuretriäthyläther** (Trisulfäthylmethan) $C_7H_{16}S_3 = CH(SC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Natriummercaptid mit Chloroform (GABRIEL, *B.* 10, 186; CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). — Hellgelbe Flüssigkeit von widerlichem Knoblauchgeruch. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen überdestilliren. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Ameisensäure und Mercaptan. Wird von Salpetersäure zu Aethylsulfonsäure oxydirt.

7. Polysulfide $C_nH_{2n}S_x$.

Thioglycid C_3H_6OS s. S. 311.

Dithioglycid $C_3H_6S_2$ s. S. 311.

Thiopyroglycid $C_6H_{12}O_3S$ s. S. 312.

Trithiopyroglycid $C_6H_{12}OS_3$ s. S. 312.

8. Polysulfide.

Tetrasulfid $C_9H_{20}S_4$ s. Schwefelkohlenstoff CS_2.

Tetrasulfid $C_{10}H_{20}S_4$ s. Schwefelkohlenstoff.

Hexasulfid $C_{14}H_{30}S_6$ s. Schwefelkohlenstoff.

C. Sulfinsäuren.

1. Sulfinsäuren $C_nH_{2n+2}SO_2 = (C_nH_{2n+1}).SO.OH$.

Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von SO_2 (oder von SO_3) auf Zinkalkyle (HOBSON, *A.* 102, 72; 106, 287). $Zn(CH_3)_2 + 2SO_2 = (CH_3.SO_2)_2Zn$. Oder: $2Zn(CH_3)_2 + 2SO_3 = (CH_3SO_2)_2Zn + Zn(OCH_3)_2$. Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1584). $2C_2H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$.

Die freien Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}SO_3$ über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze entstehen Sulfonsäurederivate: $C_2H_5.SO_2Na + 2Br = C_2H_5.SO_2Br + NaBr$. Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Alkyljodiden entstehen Sulfone. $C_2H_5.SO_2.Na + C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_2 + NaJ$.

1. **Methansulfinsäure** (Methylsulfinsäure) $CH_4SO_2 = CH_3.SO_2H$. *Bildung.* Aus Zinkmethyl und SO_2 (HOBSON, *A.* 106, 287). — Die freie Säure reagirt stark sauer; ihre wässerige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel.

$Mg(CH_3SO_2)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Trichlormethansulfinsäure $CCl_3.SO_2H$ entsteht beim Durchleiten von H_2S durch eine alkoholische Lösung von Trichlormethansulfonsäurechlorid (LÖW, *Z.* 1869, 82 u. 624). $CCl_3.SO_2Cl + H_2S = CCl_3.SO_2H + HCl + S$. Entsteht auch bei der Einwirkung von NH_3 oder wenig KCN auf Trichlormethansulfochlorid (LÖW). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf jenes Chlorid (RATHKE, *A.* 161, 149). $CCl_3.SO_2Cl + K_2SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_2H + K_2SO_4 + HCl$.

Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. Das Kalisalz verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlorsulfonsaures Salz: $CCl_3.SO_2K + H_2O = CHCl_2.SO_3K + HCl$. Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden mit Trichlormethansulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlormethansulfonsäure. $CCl_3.SO_2H + Cl_2 = CCl_3.SO_2Cl + HCl$.

Dichloroxymethansulfinsäure $OH.CCl_2.SO_2H$ s. S. 364.

2. **Aethansulfinsäure** (Aethylsulfinsäure) $C_2H_6SO_2 = C_2H_5.SO_2H$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und SO_2 (WISCHIN, *A.* 139, 364; vgl. HOBSON, *A.* 102, 76). Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von Natriummercaptid $C_2H_5.SNa$ durch trockenen Sauerstoff (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 199).

Die freie Säure ist syrupartig. Sie liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure H_2SO_4, Aethylsulfon und Aethansulfonsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERDT entstehen hierbei Aethansulfonsäure und die Verbindung $C_6H_{15}NS_3O_7$. Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester erhält man den Aethylsulfonessigester $C_2H_5SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$.

$Na.C_2H_5SO_2$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei (C.). — $Ba(C_2H_5SO_2)_2$ (bei 100°). Krystallrinden. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$

$+ H_2O$ Schuppen (aus Alkohol). — Pb.$\bar{A}_2$. *Bildung.* Aus Bleitetráthyl $Pb(C_2H_5)_4$ und SO_2 (FRANKLAND, LAWRANCE, *B.* 12, 846). — Cu.$\bar{A}_2 + xH_2O$. Blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfließlich. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser (WISCHIN). — Ag.$\bar{A}$. Blättchen. Ziemlich schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethansulfinsäure mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) entsteht, neben Aethansulfonsäure, die **Verbindung** $C_6H_{15}NS_3O_7 = NO(C_2H_5.SO_2)_3$. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 81,5°, löst sich wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in NH_3, H_2SO_4 und Aethansulfonsäure; beim Erhitzen mit PCl_5, im Rohr, entsteht $C_2H_4Cl.SO_2.Cl$ (ZUCKSCHWERDT, *A.* 174, 308).

3. Isobutansulfinsäure (Isobutylsulfinsäure) $C_4H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.SO_2H$. *Bildung.* Aus Isobutansulfonsäurechlorid und Zinkstaub (PAULY, *B.* 10, 942). — Die Säure ist flüssig. — Das Zinksalz $Zn(C_4H_9SO_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heißem. Durch nascirenden Wasserstoff geht die Säure leicht in Isobutylmercaptan $C_4H_9.SH$ über.

2. Disulfinsäure $C_nH_{2n+2}S_2O_4 = C_nH_{2n}(SO_2H)_2$.

Amylendisulfinsäure $C_5H_{12}S_2O_4 = (C_2H_5)_2C.(SO_2H)_2$.

Bildung. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von (1 Mol.) Trichlormethansulfonsäurechlorid (ILSE, *A.* 147, 145). $2CCl_3.SO_2Cl + 2Zn(C_2H_5)_2 = C(C_2H_5)_2.(SO_2)_2Zn + ZnCl_2 + 2C_2H_5Cl + CCl_4$. Der freiwerdende Chlorkohlenstoff zerlegt weitere 2 Mol. $Zn(C_2H_5)_2$. Das Produkt der Einwirkung zersetzt man mit Baryt, fällt den gelösten Baryt mit H_2SO_4 und die Salzsäure durch Ag_2CO_3 aus.

Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Syrup.

$K_2.C_5H_{10}S_2O_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Ba.$\bar{A} + 2H_2O$. Schuppen; löslich in 6—8 Thln. kaltem und 3—4 Thln. kochendem Wasser. In absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trockenen Zustande bei 100°. — Zn.$\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Pb.$\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Alkohol.

D. Sulfonsäuren.

1. Sulfonsäuren $C_nH_{2n+2}SO_3 = C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$.

Die Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.OH$ leiten sich vom sechswerthigen Schwefel ab. Die Ester dieser Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbersulfit. Sie sieden erheblich höher als die isomeren Schwefligsäureester. Bei der Einwirkung von Alkalien auf die Sulfonsäureester löst sich nur ein Alkoholrest los, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet. $C_2H_5.SO_2.OC_2H_5 + KOH = C_2H_5.OH + C_2H_5.SO_2.OK$. Letztere erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodiden mit Alkalisulfiten ($KSO_3K + C_2H_5J = C_2H_5.SO_3K + KJ$) und bei der Oxydation der Mercaptane $C_nH_{2n+1}.SH$ Sulfide, $(C_nH_{2n+1})_2S$ und der Rhodanide $C_nH_{2n+1}.SCN$ mit Salpetersäure. $C_nH_{2n+1}.SH + O_3 = C_nH_{2n+1}.SO_3H$. Diese Säuren werden durch kochende koncentrirte Salpetersäure nicht verändert. Beim Behandeln ihrer Salze mit PCl_5 resultiren Chloride $C_nH_{2n+1}.SO_2Cl$, die ölig sind, unzersetzt sieden und durch Wasser nur sehr langsam in HCl und Sulfonsäuren zerlegt werden. Lebhafter wirken auf die Chloride Alkohole ein, unter Bildung von Sulfonsäureestern. Durch Behandeln mit $Zn + H_2SO_4$ werden die Chloride in Mercaptane umgewandelt. $C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5.SH + HCl + 2H_2O$.

1. Methansulfonsäure (Methylsulfonsäure) $CH_4SO_3 = CH_3.SO_3H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, *A.* 54, 174). Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Methylrhodanid (MUSPRATT, *A.* 65, 261) oder Methyldisulfid (MUSPRATT, *J.* 1850, 453). Beim Erhitzen von Methyljodid mit Natriumsulfitlösung auf 120° entsteht das Doppelsalz $4CH_3SO_3Na.NaJ$ (COLLMANN, *A.* 148, 105). — Syrup, zersetzt sich oberhalb 130°. — Das Kalisalz zersetzt sich beim Erhitzen mit festem Kali nach der Gleichung: $CH_3.SO_3K + 3KOH = H_6 + K_2CO_3 + K_2SO_3$ (BERTHELOT, *J.* 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol.

$NH_4.\bar{A}$. Dünne, rhombische Blätter (aus absol. Alkohol) (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $Li.\bar{A} + H_2O$. Sehr hygroskopische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (NITHACK, *A.* 218, 284). — $4CH_3.SO_3Na + NaJ$ (COLLMANN). — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Seideglänzende Fasern (aus Alkohol von 96%) (KOLBE); — $CH_3.SO_3K + CH_3.SO_3H$ (bei 100°). Grofse, zerfliefsliche, vierseitige Prismen (KOLBE). — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Flache, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über H_2SO_4 $8H_2O$ (NITHACK). — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei 20° in 1,4 Thl. Wasser (NITHACK). — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei 22° in 1,2 Thl. Wasser (N.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (MUSPRATT). Hält $1^1/_2 H_2O$ (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Prismen (M.), Blättchen (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Rhombische Tafeln (M.; C.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen (K.).

Chlorid $CH_3.SO_2Cl$. *Darstellung.* Aus Methansulfonsäure und PCl_5 (CARIUS, *A.* 114, 142). — Flüssig. Siedep.: 150—153° (C.); 160° (NITHACK). Spec. Gew. = 1,51 (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Wird von JCl_3 oder SO_2Cl_2, selbst bei 200°, nicht angegriffen. Auch H_2S und KCN wirken auf die alkoholische Lösung des Chlorids nicht ein (GOWAN).

Amid $CH_5NSO_2 = CH_3.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Chlorids $CH_3.SO_2Cl$ in absolutem Alkohol (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Man zieht das gebildete Amid, aus dem Niederschlage, durch ein Gemisch von Alkohol und Benzol aus. — Lange, gestreifte Prismen (aus alkoholhaltigem Benzol).

Chlormethansulfonsäure $CH_3ClSO_3 = CH_2Cl.SO_3H$ entsteht beim Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure oder mit elektrolytischem Wasserstoff, in saurer Lösung (KOLBE, *A.* 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystallisiren. Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethansulfonsäure bei der Bildung des Monochlorderivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer Lösung (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methansulfonsäure.

$CH_2ClSO_3.K$ (bei 100°). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

Dichlormethansulfonsäure $CH_2Cl_2SO_3 = CHCl_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164). Das Kaliumsalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfit auf 180° (STRECKER, *A.* 148, 92). — Kleine zerfliefsliche Prismen. — $CHCl_2.SO_3K$. Kleine Schuppen, fast unlöslich in kaltem absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle.

Chlorid $CHCl_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlormethansulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$ mit SO_2, H_2S (?), $SnCl_2$ u. s. w. (KOLBE). Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von Dichlormethansulfonsäure mit PCl_5 (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 399). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—180°; spec. Gew. = 1,71 (G.). Wird von JCl_3 bei 130° nicht verändert, bei 230° entweicht SO_2. Beim Einleiten von H_2S (oder SO_2) in eine alkoholische Lösung des Chlorids entsteht Dichlormethansulfinsäure (?) (G.).

Amid $CH_3Cl_2NSO_2 = CHCl_2.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dichlormethansulfochlorid in Benzol + Alkohol (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 301). — Syrup, der bei langem Stehen über H_2SO_4, in sehr zerfliefslichen, dünnen, langen Prismen krystallisirt.

Trichlormethansulfonsäure $CHCl_3SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides $CCl_3.SO_2Cl$ (s. u.) mit Kalilauge (KOLBE, *A.* 54, 157). Um die freie Säure darzustellen, kocht man das Chlorid mit Aetzbaryt und wenig Wasser, fällt den gelösten Baryt durch H_2SO_4 aus, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch $PbCO_3$ und das gelöste Blei durch H_2S (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 284). — Aeufserst zerfliefsliche, kleine Prismen. Schmilzt bei 130° im Krystallwasser. Nicht unzersetzt flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, Königswasser oder CrO_3 nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ein und bewirken eine Elimination des Chlors. So löst sich Zink in einer wässerigen Lösung der Säure unter Bildung von Dichlormethansulfonsäuresalz, während mit Eisenfeile nur Trichlormethansulfonsäuresalz entsteht. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumsulfitlösung auf 100° entsteht dichlormethansulfonsaures Kalium; erhitzt man auf 120—130°, so wird methandisulfonsaures Salz $CH_2(SO_3K)_2$ gebildet (RATHKE, *A.* 161, 151).

$CCl_3.SO_3K + H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb 300° glatt: $CCl_3.SO_3K = KCl + COCl_2 + SO_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Blättchen oder Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen von Eisenfeile in einer wässerigen Lösung der Säure in langen, hellgrünen, durchsichtigen Prismen erhalten (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 285). Verliert über H_2SO_4 1 Mol. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blaue Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Prismen.

Isoamylester $C_6H_{11}Cl_3SO_3 = CCl_3SO_3.C_5H_{11}$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, *A.* 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei 150°.

Chlorid $CCl_4SO_2 = CCl_3.SO_2Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf CS_2 (BERZELIUS, MARCET, *Gilbert's Ann.* 48, 161; KOLBE, *A.* 54, 148). $CS_2 + 10Cl + 2H_2O = CCl_3.SO_2Cl + 4HCl + SCl_2$. Lässt sich nicht darstellen durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure oder deren Kaliumsalz mit PCl_5 (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 287). — *Darstellung.* 300 g $K_2Cr_2O_7$ werden mit 500 g HCl, 200 g HNO_3 und 30 g CS_2 übergossen. Die anfangs gekühlte Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtrirt (LOEW, *Z.* 1869, 82). Man krystallisirt es aus trocknem Benzol um (GOWAN).

Campherartige Krystalle. Schmelzp.: 135°; sublimirt unzersetzt. Siedep.: 170°. Zerfällt beim Destilliren mit koncentrirter H_2SO_4 nach der Gleichung: $CCl_3.SO_2Cl + H_2O = CO.Cl_2 + SO_2 + 2HCl$. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Weingeist zerfällt $CCl_3.SO_2Cl$ in $CCl_4 + SO_2$ (CARIUS, *A.* 111, 105). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 200° nach den Gleichungen: $CCl_3.SO_2Cl = CCl_4 + SO_2$ und $= CO.Cl_2$, $SO.Cl_2$ (NÖLTING, *Bl.* 37, 393). Liefert, in Alkohol gelöst, beim Behandeln mit H_2S oder mit KCN Trichlormethansulfinsäure und dann Dichloroxymethansulfinsäure $OH.CCl_2.SO_2H$ (LÖW, *Z.* 1869, 82). Auf eine Lösung des Chlorids in Benzol ist aber trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung (GOWAN). Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht trichlormethansulfinsaures Salz. $3CCl_3.SO_2Cl + 8NH_3 = 3CCl_3.SO_2.NH_4 + 3NH_4Cl + N_2$. Auch bei der Einwirkung von Methylamin wird Stickstoff entwickelt (GOWAN). Bei der Einwirkung von Anilin auf das, in Alkohol oder Benzol gelöste, Chlorid wird Trichlormethansulfoanilid $CCl_3.SO_2.NH.C_6H_5$ gebildet. Versetzt man aber eine Lösung des Chlorids in absol. Aether mit Anilin, so erhält man salzsaures Anilin und ein Schwefelsäuredoppelsalz von Anilin uud Chloranilin (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 291). Bei der Einwirkung von Dimethylanilin entstehen Isotetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Bromid $CCl_3.SO_2Br$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethansulfinsäure (LOEW, *Z.* 1689, 82). $CCl_3.SO_2H + Br_2 = CCl_3.SO_2Br + HBr$.

Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 110° in SO_2 und Bromchloroform (LOEW, *Z.* 1869, 624). $CCl_3.SO_2Br = SO_2 + CCl_3Br$.

Nitrit $CCl_3NSO_4 = CCl_3.SO_2(NO_2)$ entsteht aus Trichlormethansulfinsäure und Salpetersäure (LOEW, *Z.* 1869, 83). $CCl_3.SO_2H + NO_3H = CCl_3.SO_2(NO_2) + H_2O$. Es ist fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig und von heftigem Geruch. Liefert mit Zn + HCl: Ammoniak und Methylmercaptan.

2. Aethansulfonsänre (Aethylsulfonsäure) $C_2H_6SO_3 = C_2H_5.SO_2.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mercaptan $C_2H_5.SH$ (LÖWIG, WEIDMANN, *P.* 49, 329; KOPP, *A.* 35, 346), Aethylrhodanid (MUSPRATT, *A.* 65, 258), Aethyldisulfid (MUSPRATT, *A.* 76, 289) mit HNO_3. Aus Aethyljodid und Kaliumsulfit (STRECKER, 148, 90; GRÄBE, *A.* 146, 37).

Die freie Säure bildet eine zerfliefsliche, krystallinische Masse, die sehr beständig ist. Wird von freiem Chlor nicht angegriffen. Beim Erhitzen der Säure mit Jodtrichlorid auf 150° entsteht Dichloräthansulfonsäure. Wendet man überschüssiges Jodchlorid an, so erhält man Perchloräthan (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 445). $C_2H_5.SO_3H + 4JCl_3 = C_2Cl_6 + ClSO_3H + 5HCl + 4J$. Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung: $C_2H_5SO_3K + KHO = C_2H_4 + K_2SO_3 + H_2O$ (BERTHELOT).

$Na.C_2H_5.SO_3$ bei 100° (KOPP). — Beim Erhitzen von C_2H_5J mit einer koncentrirten Lösung von Na_2SO_3 auf 140° erhält man das Salz $4C_2H_5.SO_3Na + NaJ$ (BENDER, *A.* 148, 96). — $C_2H_5.SO_3K + H_2O$. Blätter (L., W.; K.). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°) (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln oder Prismen (K.; M.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (L., W.). — $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. Unlöslich (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 206). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (M.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (L., W.; M.). — $Ag.\bar{A}$ (L., W.).

Methylester $C_3H_8SO_3 = C_2H_5.SO_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus $C_2H_5.SO_2Cl$ und $NaO.CH_3$ (CARIUS, *J.* 1870, 728). — Bei 197,5—200,5° siedende Flüssigkeit.

Aethylester $C_4H_{10}SO_3 = C_2H_5.SO_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Aethansulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, *J.* 1870, 726). Aus Aethyljodid und Silbersulfit (KURBATOW, *A.* 173, 7).

Flüssig, Siedep.: 213,4° (kor.), spec. Gew. = 1,1712 bei 0°; spec. Gew. = 1,14517 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2884.

Aethansulfonsäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$. *Bildung.* Durch Zusammenreiben von äthansulfonsaurem Natrium mit PCl_5 (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Beim Einleiten

von Chlor in eine wässerige Lösung von Aethyloxysulfid (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15. 447). $(C_2H_5)_2SO + Cl_4 + H_2O = C_2H_5.SO_2Cl + C_2H_5Cl + 2HCl$.

Bei 177,5° (kor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei 22,5° (CARIUS, *J.* 1870. 727). Siedep.: 171° (OTTO, *B.* 15, 122). Liefert mit Natriumalkoholaten Ester der Aethansulfonsäure. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_5.SO_2Cl + PCl_5 = C_2H_5Cl + SOCl_2 + POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 142).

Amid $C_2H_7NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 384). — Glänzende, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Chloräthansulfonsäuren $C_2H_5ClSO_3 = CH_3.CHCl.SO_2.OH$. 1. α-Säure. Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$ mit Natriumsulfitlösung auf 140°. — Dasselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, *A.* 170, 317; KIND, *Z.* 1869, 165; vrgl. STÄDEL, *Z.* 1868, 272).

β-Säure $CH_2Cl.CH_2SO_3H$. *Bildung.* Siehe das Chlorid dieser Säure (s. unten). Bei der Oxydation von Aethylenchlororhodanid $CH_2Cl.CH_2.SCN$ durch rauchende Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353).

Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 100° entsteht Taurin $CH_2(NH_2).CH_2.SO_3H$.

Salze: JAMES, *J. pr.* [2] 26, 382; R. HÜBNER, *A.* 223, 213. — $NH_4.\bar{A}$ Grofse monokline Säulen, leicht löslich in Wasser (H.). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine, atlasglänzende, zerfliefsliche Täfelchen (H.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht in Wasser lösliche Krystallmasse (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleinkrystallinische Masse, leicht löslich in Wasser (H.). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 354). Krystallisirt mit $1H_2O$ in monoklinen Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (J.). Krystallisirt mit $4H_2O$ in grofsen, zerfliefslichen Tafeln (H.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Säulen (H.). — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Kryställchen (H.). — $Fe.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blassgrüne, kleine Krystalle (H.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blaue, viereckige, trikline Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (J.). Krystallisirt mit $3H_2O$ in blassblauen, monoklinen Tafeln (H.). — $Ag.\bar{A}$. Grofse, rhombische Prismen (KOLBE, *A.* 122, 41).

Chlorid $C_2H_4Cl_2SO_2 = CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus Aethylchlorid und SO_3, neben isomeren Verbindungen (PURGOLD, *B.* 6, 502). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf isäthionsaure Salze (KOLBE, *A.* 122, 38) oder auf Aethylendisulfonsäurechlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). $CH_2(SO_2Cl).CH_2(SO_2Cl) + PCl_5 = CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl + SOCl_2 + POCl_3$. Aus chloräthansulfonsaurem Kalium und PCl_5 (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 383).

Senfölartig riechendes Oel. Siedep.: 200° (KOLBE); 125—127° bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wasser, in der Kälte, äufserst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein Chloräthansulfonsäureester. PCl_5 wirkt bei 200° langsam ein und bildet Aethylenchlorid (KÖNIGS).

Dichloräthansulfonsäure $C_2H_4Cl_2SO_3 = C_2H_3Cl_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethansulfonsäure mit Jodtrichlorid auf 150° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446).

Liefert, beim Behandeln mit Baryt, das Baryumsalz der Chlorisäthionsäure $OH.C_2H_3Cl.SO_3H$. Beim Neutralisiren mit Ag_2CO_3 erhält man ebenfalls Chlorisäthionsäuresalz und daneben äthansulfonsaures Silber. Mit NH_3 entsteht, bei 100°, Chlortaurin.

3. Propansulfonsäuren (Propylsulfonsäuren) $C_3H_8SO_3$.

1. α-Propansulfonsäure $CH_3.CH_2.CH_2.SO_3H$. Freies Chlor wirkt auf Propansulfonsäure nicht ein. Beim Erhitzen von 3 Mol. Propansulfonsäure mit 2 Mol. JCl_3 auf 150—160° entstehen Chlorpropansulfonsäure, Trichlorpropan $CH_3.CH_2.CCl_3$ (?) und $SO_3.HCl$. Wendet man auf 1 Mol. Propansulfonsäure 6 Mol. JCl_3 an, so entsteht bei 150—160° erst Chlorpropansulfonsäure und dann CCl_4 und C_2Cl_6 (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 327).

Chlorpropansulfonsäure $C_3H_6Cl.SO_3H$. Wurde bis jetzt nicht für sich isolirt.

Säure. $C_3H_6Cl.SO_3H + C_3H_7.SO_3H$. *Bildung.* Bei 1½ tägigem Erhitzen von 1 Mol. α-Propansulfonsäure mit 6 Mol. JCl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 328). — $C_3H_7SO_3.Ba.C_3H_6ClSO_3 + ½H_2O$.

Säure $C_3H_6Cl.SO_3H + 3C_3H_7.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Mol. α-Propansulfonsäure mit 2 Mol. JCl_3 auf 150—160° (SPRING, WINSSINGER). — Krystalle. — $Ba_2(C_3H_6ClSO_3)(C_3H_7SO_3)_3$.

2. β-Propansulfonsäure (Isopropylsulfonsäure) $(CH_3)_2.CH.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure (CLAUS, B. 5, 660; S. 533).

Krystallinisch, schmilzt unter 100°. Die Salze sind äufserst löslich.

4. Butansulfonsäuren (Butylsulfonsäuren) $C_4H_{10}SO_3$. 1. Normalbutylsulfonsäure $C_4H_9.SO_3H$. *Bildung.* Durch Oxydation von normalem Butylmercaptan mit HNO_3 (GRABOWSKY, *A.* 175, 344).

Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether.

$Na.C_4H_9SO_3$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Ziemlich grofse Blätter (vgl. *A.* 171, 253). — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol; — $Pb.\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$. Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

2. Isobutylsulfonsäure $C_4H_9.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isobutylmercaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, *B.* 5, 978). — Die freie Säure ist ein Syrup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen.

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. Flüssig. Siedep.: 189—191° (PAULY, *B.* 10, 942).

5. Isopentansulfonsäure (Isoamylsulfonsäure) $C_5H_{12}SO_3 = C_5H_{11}.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isoamylmercaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* 34, 447) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, *A.* 69, 224).

Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vakuum körnig-krystallinisch erstarrt. Beim Einleiten von Chlor in Isopentansulfonsäure, an der Sonne, entstehen Chlorisopentansulfonsäure, $OH.SO_2Cl$ und Isoamylchlorid. Mit Jodtrichlorid entstehen bei 130°: Chlorisopentansulfonsäure, $C_5H_9Cl_3$, $C_5H_8Cl_4$ und $OH.SO_2.Cl$. Bei Anwendung von überschüssigem Jodtrichlorid werden Dichlorisopentansulfonsäure, Chlorkohlenstoffe, gechlortes Pentan und $OH.SO_2Cl$ gebildet (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537).

$Ba(C_5H_{11}SO_3)_2$ (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 Thln. Wasser von 19° (E., G.). — $Cu.\bar{A}_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln (E., G.).

Chlorid $C_5H_{11}.SO_2Cl$. Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* 1864, 505).

Chlorisopentansulfonsäure (Chlorisoamylsulfonsäure) $C_5H_{11}ClSO_3 = C_5H_{10}Cl.SO_3H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor, an der Sonne, in Isopentansulfonsäure oder beim Erhitzen dieser Säure mit (2/3 Mol.) Jodtrichlorid, im Rohr, auf 130° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537).

$Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Doppelsalze mit isopentansulfonsaurem Baryum: $Ba(C_5H_{10}ClSO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + 2H_2O$. — $Ba(C_5H_{10}Cl.SO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + BaCl_2 + 2H_2O$.

6. Hexansulfonsäure (Hexylsulfonsäure) $C_6H_{14}SO_3 = C_6H_{13}.SO_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (Petroleum-)Hexylmercaptan (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 127, 192). — Syrup.

$Ba(C_6H_{13}SO_3)_2$ (bei 100°). Schuppen.

2. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_2 = C_nH_{2n+1}SO_2.SH$.

Die Alkalisalze dieser Säuren entstehen durch Eintragen der Sulfonsäurechloride in eine koncentrirte Lösung von Schwefelkalium, wobei zunächst sulfinsaures Salz gebildet wird. $C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.K + S + KCl = C_2H_5.SO_2.SK + KCl$. Durch Behandeln mit Alkylbromiden stellt man aus den Alkalisalzen die Ester dar. Diese entstehen auch bei der Oxydation von Mercaptanen oder Alkalidisulfiden mit verdünnter Salpetersäure:

$$\text{I. } 2C_2H_5.SH + O = (C_2H_5)_2S_2 + H_2O \text{ und}$$
$$\text{II. } (C_2H_5)_2S_2 + O_2 = C_2H_5.SO_2.SC_2H_5.$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen die Ester in Sulfonsäuren über: $C_2H_5SO_2.SC_2H_5 + H_2O + O_3 = 2C_2H_5.SO_3H$, — während sie durch Reduktionsmittel (Zink und Schwefelsäure) zu Disulfiden, resp. Mercaptanen reducirt werden.

1. Thiomethylsulfonsäuremethylester $(CH_3SO)_2 = CH_3.SO_2.SCH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyldisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641). — Oel. Verhält sich ganz wie die analoge Aethylverbindung. Geht durch verdünnte HNO_3 sehr leicht in Methylsulfonsäure über.

2. Thioäthylsulfonsäure. Das Natronsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Aethylsulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium. Es giebt mit PCl_5 ein leicht zersetzbares Chlorid $C_2H_5.S_2O.Cl$ (SPRING, *B.* 7, 1162).

Aethylester $(C_2H_5SO)_2 = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Mercaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 35, 343; KOPP,

daselbst) oder von Aethyldisulfid mit verdünnter HNO_3 (LUKASCHEWICZ, Z. 1868, 641). Aus dem Kaliumsalz und Aethylbromid (R. OTTO, B. 15, 123).

Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unter starker Zersetzung bei 130—140; spec. Gew. = 1,24. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn (Trennung von Aethyldisulfid u. s. w.). Wird von starker Salpetersäure in Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$ übergeführt. Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen Aethyldisulfid, äthylsulfonsaures und äthylsulfinsaures Salz $C_2H_5.SO_2K$ (PAULY, OTTO, B. 11, 2073). Wird von Zink und verdünnter H_2SO_4 zu Aethyldisulfid und dann zu Mercaptan reducirt (LUKASCHEWICZ). Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub in äthylsulfinsaures Zink und Zinkmercaptid. $2C_2H_5.SO_2.SC_2H_5 + Zn_2 = (C_2H_5.SO_2)_2Zn + (C_2H_5.S)_2Zn$ (OTTO).

3. Sulfonsäuren $C_nH_{2n}SO_3$.

1. Allylsulfonsäure $C_3H_6SO_3 = CH_2{:}CH.CH_2.SO_2.OH$.

Bildung. Beim Kochen von Allyljodid mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumsulfit entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäuresalz und KJ (RAD, A. 161, 218).

2. Sulfocetensäure $C_{16}H_{32}SO_3$ s. S. 154.

4. Sulfonsäuren $C_nH_{2n-2}SO_3$.

1. Allylensulfonsäure $C_3H_4SO_3 = C_3H_3.SO_3H$ s. Allylen S. 157.

2. Hydrocamphensulfonsäure $C_{10}H_{18}SO_3$ s. S. 164.

5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_6 = C_nH_{2n}(SO_3H)_2$.

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$ mit Alkalisulfitlösung; 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrhodanide $C_nH_{2n}(CNS)_2$ mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von SO_3 auf die Sulfonsäuren der Fettsäuren: $CH_2(SO_3H).CO_2H + SO_3 = CH_2(SO_3H)_2 + CO_2$ (daher auch bei der Einwirkung von SO_3 auf Säureamide oder Nitrile). Es sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

1. Methandisulfonsäure (Methylendisulfonsäure, Disulfometholsäure, Methionsäure) $CH_4S_2O_6 = CH_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether (LIEBIG, A. 13, 35; WETHERILL, A. 66, 122; STRECKER, A. 100, 199) oder auf Diäthylsulfat (R. HÜBNER, A. 223, 208). Bei der Oxydation von $CH_2.CS_3$ (HUSEMANN, A. 126, 293). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A, 100, 133). Aus Essigsäure und SO_3HCl, neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, A. 140, 82). Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, A. 118, 290). Aus Chloroform und Kaliumsulfitlösung bei 180° oder aus CHJ_3 und K_2SO_3 bei 150° (STRECKER, A. 148, 92). Beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kalium mit Kaliumsulfit und etwas Wasser auf 120—130° (RATHKE, A. 161, 152). — *Darstellung.* Milchsäure oder milchsaures Calcium wird mit rauchender Schwefelsäure bis zur Entwickelung von SO_2 erhitzt. Man sättigt dann mit $BaCO_3$ (STRECKER). — BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von SO_2.

Sehr zerfliefsliche Krystallnadeln. Sehr beständig; wird von Salpetersäure und Chlor nicht angegriffen.

Salze: BUCKTON, HOFMANN; STRECKER. — $(NH_4)_2.CH_2S_2O_6$. Grofse, rhombische Krystalle; mäfsig löslich in kaltem Wasser (B., H). — $K_2.\bar{A}$. Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. Wasser von 22° (B., H.). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt sich über 140°. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit $Pb(OH)_2$ in ein krystallisirtes, schwerlösliches basisches, Salz über (S.). — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blaue rhombische Säulen (S.). — $Ag_2.\bar{A}$. Dünne Blätter; unlöslich in absolutem Alkohol.

Brommethandisulfonsäure $CH_3BrS_2O_6 = CHBr(SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von $CBr(SO_3K)_2.CHO$ (s. Disulfoessigsäure) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, A. 161, 161). $CBr(SO_3K)_2.CHO + K_2CO_3 + H_2O = CHBr(SO_3K)_2 + KCHO_2 + KHCO_3$. Man neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

Nitromethandisulfonsäure $CH_3NS_2O_8 = CH(NO_2).(SO_3H)_2$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz beim Digeriren von Chlorpikrin mit koncentrirter Kaliumsulfitlösung (RATHKE, *A.* 161, 153).

$CH(NO_2).(SO_3K)_2$. Mikroskopische Blättchen: in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Giebt mit Bleiessig und Barytwasser, aber nicht mit $BaCl_2$, Niederschläge. Geht beim Erhitzen mit Kaliumsulfitlösung auf 180°, völlig in $CH(SO_3K)_3$ über (RATHKE, *A.* 167, 220).

2. Aethandisulfonsäuren $C_2H_6S_2O_6$.

1. $\alpha_1\beta$-**Aethandisulfonsäure** (Aethylendisulfonsäure, Disulfoätholsäure) $SO_3H.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propionamid oder -nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 148). Bei der Oxydation von Aethylenrhodanid (BUFF, *A.* 100, 232) oder $C_2H_4.CS_3$ (HUSEMANN, *A.* 126, 272) oder $C_2H_4(SH)_2$ (*J.* 1862, 425) mit rauchender Salpetersäure. Beim Kochen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfitlösung (BENDER, *A.* 148, 99).

Sehr zerfliefsliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 94° (HUSEMANN). — Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer, saure Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natronsalzes mit Aetzkali entstehen Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682).

Salze: HUSEMANN. — $(NH_4)_2.C_2H_4S_2O_6$. Monokline Prismen. — $Na_2.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Orthorhombische Oktaëder (HUSEMAMN); nach BENDER und GUARESCHI (*G.* 9, 88) krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in triklinen Krystallen, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 4269 Thln. gewöhnlichen Alkohols bei 21° (G.). — $KH.C_2H_4S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. — $K_2.\bar{A}$. Vierseitige, monokline Prismen. Löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). — $Mg.\bar{A} + 3H_2O$. Monokline Prismen. — $Ca.\bar{A}$. Rhombische Täfelchen. — $Ba.\bar{A}$. Krystallisirt, aus heifser Lösung, wasserfrei in feinen, monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 21° und in 35,1 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen, orthorhombischen Oktaëdern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. — $Zn.\bar{A} + 6H_2O$. Monokline Täfelchen. — $Hg.\bar{A} + 6H_2O$. Monokline, dünne Prismen. — $Hg_2.\bar{A} + H_2O$. Krusten. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$. Hellblaue, monokline Prismen. — $Ag_2.\bar{A}$. Dünne, monokline Täfelchen; sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_2H_4S_2O_6 + AgH.C_2H_4S_2O_6 + 12H_2O$. Kugelige Aggregate (HUSEMANN).

Chlorid $C_2H_4S_2O_4Cl_2 = C_2H_4(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und (2 Mol.) PCl_5 (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 91° und verkohlt bei 150°. Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Entwickelt beim Kochen mit absolutem Alkohol C_2H_5Cl und SO_2. Giebt beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl_5 auf 150—160° β-Chloräthansulfonsäurechlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ und mit (2 Mol.) PCl_5 bei 200° Aethylenchlorid u. a.

2. α_2-**Aethandisulfonsäure** (Aethylidendisulfonsäure) $CH_3.CH(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$ (Schmelzp.: 45—46°) oder Thialdin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *G.* 9, 75; *A.* 222, 302). — *Darstellung.* Man behandelt 10 g, in Wasser vertheiltes, Thialdin mit 30—35 g Zinkpermanganat und 300 g Wasser. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Baryt und entfernt nachher den gelösten Baryt durch CO_2. Die Lösung des erhaltenen Baryumsalzes wird durch Alkohol gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, gereinigt.

Stark saure, ölige Flüssigkeit; sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$, HNO_3 oder Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

$Na_2.C_2H_4S_2O_6 + H_2O$. Kleine, längliche, seideglänzende Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 24,5° in 6071 Alkohol (von etwa 90 %). — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. *Darstellung.* Man vertheilt 10 g Thialdin in Wasser und fügt die Lösung von 45 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser hinzu. Sobald Entfärbung der Lösung eingetreten ist, filtrirt man, koncentrirt das Filtrat und fällt es dann mit Alkohol. Der Niederschlag wird durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Baryt vom Kaliumsulfat befreit. Den überschüssigen Baryt entfernt man durch CO_2; die Lösung wird dann koncentrirt, durch Essigsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Wird aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, in langen, prismatischen, wasserfreien Nadeln gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt, bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung, mit $2H_2O$ in grofsen, durchsichtigen Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,56 Thln. Wasser von 17°. — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}$. —

Ba.Ā + $3H_2O$. Glänzende Tafeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird das Salz durch Alkohol ausgefällt, so hält es $3^1/_2H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,95 Thln. Wasser von 17° und in 7,65 Thln. Wasser von 22,5°. — Cd.Ā + $2H_2O$. — Cu.Ā + H_2O.

3. Propandisulfonsäure (Propylendisulfonsäure, Disulfopropiolsäure) $C_3H_8S_2O_6 = C_3H_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 153). Aus Buttersäure und SO_3HCl bei 140° (BAUMSTARK, 140, 83).

$Ba.C_3H_6S_2O_6$. Mikroskopische Krystalle (B., H.). — Pb.Ā. Krystallisirt gut (BAUMSTARK).

6. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_3O_9$.

1. Methantrisulfonsäure (Methintrisulfonsäure) $CH_4S_3O_9 = CH(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100° (THEILKUHL, *A.* 147, 134). Aus nitromethandisulfonsaurem Kalium (oder Chlorpikrin) und Kaliumsulfitlösung bei 180° (RATHKE, *A.* 167, 219).

Die freie Säure bildet lange Nadeln. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol. Starke Säure.

$K_3.CHS_3O_9 + H_2O$. Kleine Prismen (R.). — $Ca_3(CHS_3O_9)_2 + 12H_2O$. Kurze Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba_3.Ā_2 + 9H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure. — Aus dem Calciumsalz wird durch Bleizucker ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Bleisalz gefällt.

2. Propantrisulfonsäure (Glycerintrisulfonsäure) $C_3H_8S_3O_9 = CH_2(SO_3H).CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHAEUFFELEN, *A.* 148, 117). — $Ba_3(C_3H_5S_3O_9)_2$ Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

7. Sulfonsäuren der Alkohole.

Die primären Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständigen Sulfonsäuren. $CH_3.CH_2.OH + SO_3 = CH_2(SO_2.OH).CH_2.OH$. Die Salze dieser Säuren sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Dieselben Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Alkohole (Glykole): $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + KHSO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH$; — $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = CH_2(SO_3K).CH_2.OH + KCl$ und durch Oxydation der halbgeschwefelten Glykole: $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$.

Bei der Addition von SO_3 an Alkohole, lagert sich die Schwefelsäure nicht an den Rest $CH_2(OH)$ an, sondern an das mit diesem Reste verbundene Kohlenstoffatom. $CH_3.CH_2.CH_2(OH) + SO_3 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.OH$.

Durch weiteres Behandeln mit SO_3 kann man noch ein ferneres Molekül SO_3 an die Alkoholsulfonsäuren anlagern: $C_2H_4(OH)(SO_3H) + SO_3 = C_2H_3(OH)(SO_3H)_2$.

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Mercaptanen bekannt. Dieselben entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von SO_3 auf Mercaptane (s. d.).

1. Oxymethansulfonsäure $CH_4SO_4 = OH.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure (MAX MÜLLER, *B.* 6, 1031). — Die freie Säure krystallisirt und ist sehr beständig. Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITZSCH (*Z.* 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kali mit Kalilösung auf 120°: $3CCl_3.SO_3K + 16KHO = CH_2SO_4K_2 + 9KCl + 2K_2CO_3 + 2K_2SO_4 + 7H_2O$. — Das Kaliumsalz $CH_2SO_4K_2$ ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag von $BaSO_4$. Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in CO. H_2SO_4 . . .

Theoretisch kann es keine mit der Oxymethansulfonsäure isomere Säure geben.

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure $CH(SO_3H)_2(O.SO_3H)$, die aber schon beim Kochen mit Wasser zerfällt in H_2SO_4 und

Oxymethandisulfonsäure $CH_4S_2O_7 = OH.CH.(SO_3H)_2$. Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig (MÜLLER, *B.* 6, 1032). — $CH_2S_2O_7.K_2$. Nadeln. — Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz, durch Fällen mit $BaCl_2$, erhalten.

Oxymethantrisulfonsäure $CH_4S_3O_{10} = OH.C(SO_3H)_3$. *Bildung.* Versetzt man eine Lösung von methylmercaptantrisulfonsaurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kaliumsalz der Oxymethantrisulfonsäure $C(OH)(SO_3K)_3 + H_2O$ in Nadeln aus (ALBRECHT, *A.* 161, 139). $C(SH)(SO_3K)_3 + 8Br + 5H_2O = C(OH)(SO_3K)_3 + 8HBr + H_2SO_4$.

Die freie Säure ist eine äufserst zerfliefsliche Krystallmasse. Sie giebt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

$(NH_4)_3.C(OH)(SO_3)_3$. Dünne Tafeln. — Das Kaliumsalz löst sich bei 21° in 81 Thln. Wasser. Aus seiner heifsen Lösung wird durch $BaCl_2$ das Baryumsalz $[C(OH)(SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$, in Blättchen gefällt. — $2Hg_3(CHS_3O_{10})_2.3HgO + 15H_2O$. — $2Pb_3.A_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 8H_2O$. — $4K_3.CHS_3O_{10} + Pb(CS_3O_{10}.K_3)_2 + 6H_2O$. Würfel. — $Ag_3.CHS_3O_{10} + H_2O$. Nadeln; äufserst leicht löslich in heifsem Wasser.

Methylmercaptandisulfonsäure $CH_4S_3O_6 = SH.CH(SO_3H)_2$ entsteht beim Kochen der freien Methylmercaptantrisulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure (ALBRECHT, *A.* 161, 134). $C(SH)(SO_3H)_3 + H_2O = CH(SH)(SO_3H)_2 + H_2SO_4$. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chlorbaryum und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure). — $CH(SH)(SO_3K)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallkrusten. — $[CH(SO_3)_2.S]_2Pb_3. + 8H_2O$. Kleine Nadeln.

Methylmercaptantrisulfonsäure $CH_4S_4O_9 = SH.C(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von CS_2 mit einer Lösung von Kaliumsulfit: $CS_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + K_2S + KHO$. Bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf eine Lösung von K_2SO_3 (ALBRECHT, *A.* 161, 146). $CSCl_2 + 3K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 2KCl + KHO$. Beim Eintragen von Perchlormethylmercaptan CCl_4S in eine kalt gehaltene, koncentrirte Lösung von Kaliumsulfit. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man grofse trikline Krystalle des Kaliumsalzes $C(SH)(SO_3K)_3 + 2H_2O$ (ALBRECHT, *A.* 161, 129). $CSCl_4 + 4K_2SO_3 + H_2O = C(SH)(SO_3K)_3 + 4KCl + KHSO_4$. — Die freie, syrupförmige Säure ist leicht zersetzbar; sie giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

$(NH_4)_3.CHS_4O_9 + H_2O$. Dünne Blättchen. — Das Kaliumsalz (s. oben) löst sich bei 12° in 52 Thln. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig.

Dichloroxymethansulfinsäure $CH_2Cl_2SO_3 = OH.CCl_2.SO_2H$. Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einwirkung von wässeriger Cyankaliumlösung auf Trichlormethylsulfonsäurechlorid (LOEW, *Z.* 1868, 518). $CCl_3.SO_2Cl + KCN + H_2O = CCl_2(OH)SO_2K + CNCl + HCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung einer Lösung von KCN in absolutem Alkohol auf $CCl_3.SO_2Cl$ (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 288). — Die freie Säure krystallisirt in zerfliefslichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Liefert mit PCl_5 ein flüssiges Chlorid, aus welchem durch Anilin das Anilid $OH.CCl_2.SO_2.NH.C_6H_5$ entsteht (G.).

$CCl_2H.SO_2K$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden KCl und K_2SO_3 gebildet.

2. Isäthionsäure $C_2H_6SO_4 = OH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (MAGNUS, *A.* 32, 251). $C_2H_6S_2O_7 + H_2O = C_2H_6SO_4 + H_2SO_4$. Bei der Einwirkung von SO_3 auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, *A.* 6, 163), oder äthylschwefelsauren Baryt (MEVES, *A.* 143, 196). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Kaliumdisulfitlösung auf 100° (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, *Z.* 1868, 342). $(CH_2)_2O + HSO_3K = CH_2(OH).CH_2.SO_3K$. Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfitlösung auf 180° (COLLMAN, *A.* 148, 107). $CH_2(OH).CH_2Cl + KSO_3K = CH_2(OH).CH_2.SO_3K + KCl$. Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 260). $CH_2(OH).CH_2(SH) + O_3 = CH_2(OH).CH_2(SO_3H)$. Beim Kochen von Aethylenbromid oder Aethylenchlorobromid mit einer wässerigen Lösung von Na_2SO_3 (JAMES, *Soc.* 43, 43). $C_2H_4.Br_2 + Na_2SO_3 + H_2O = C_2H_5SO_4.Na + NaBr + HBr$. — *Darstellung.* Man leitet bei 0° und unter fortwährendem Drehen 15 Thle. SO_3 in 13 Thln. absoluten Aether, giefst dann in viel Wasser und wäscht die abgeschiedene Oelschicht des Diäthylsulfats mit Wasser bis zu neutraler Reaktion. Sie wird dann rasch über Vitriolöl im Vakuum getrocknet und hierauf abermals, in gleicher Weise, mit SO_3 behandelt. Die wässerigen Flüssigkeiten werden anhaltend mit Wasser gekocht, dann mit $BaCO_3$ neutralisirt und eingedampft. Erst krystallisirt methionsaures Baryum und dann isäthionsaures Baryum (R. HÜBNER, *A.* 223, 211; vgl. LIEBIG, *A.* 13, 32; STEMPNEWSKY, *Ж.* 14, 96). — Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäureanhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und kocht die Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch $BaCO_3$ entfernt, die Lösung mit K_2CO_3 genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthionsaures Kalium aus (MEVES). — Man sättigt SO_3HCl mit Aethylen

und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid durch Kochen mit Wasser (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup, der beim Stehen über H_2SO_4 zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Wird von CrO_3 zu Sulfoessigsäure oxydirt. Isäthionsäure zeichnet sich von der isomeren Aethylschwefelsäure durch große Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne Zersetzung mit Wasser gekocht werden. Bei 200° verlieren sie Wasser und gehen in diisäthionsaure Salze über. Bei 250° liefert das Baryumsalz außerdem sulfoessigsaures Baryum (CARL, *B.* 14, 65).

Salze: REGNAULT, *A.* 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und geht bei 230–240° in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz $C_4H_9S_2O_7.NH_4$ (CARL, *B.* 12, 1604). — $C_2H_5SO_4.K$. Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen 300—350° schmelzen. Giebt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfit (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). — $(C_2H_5SO_4)_2Ba$. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 771). Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich in 16,4 Thln. Alkohol (von 60 %) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320°. — $(C_2H_5SO_4)_2Cu + 2H_2O$. Grüne Oktaëder. — $Ag.C_2H_5SO_4$. Stark perlmutterglänzende Nadeln. Sehr hygroskopisch.

Aethylester $C_4H_{10}SO_4 = OH.C_2H_4.SO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STEMPNEWSKY). — Syrup. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Verbindungen von Isäthionsäuresalzen mit Schwefelsäureestern (ENGELCKE, *A.* 218, 270). — Verbindungen mit Dimethylsulfat $Na.C_2H_5SO_4 + (CH_3)_2SO_4$. *Darstellung.* Man reibt 100 g Natriumisäthionat mit 67 g H_2SO_4 zusammen und versetzt das homogene Gemisch mit überschüssigem, absolutem Holzgeist. Nach mehrtägigem Stehen wird vom Glaubersalz abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, neutralisirt mit Soda und fällt die Lösung mit absolutem Alkohol. Das alkoholische Filtrat dieses Niederschlages destillirt man ab, trocknet den Rückstand bei 80° und krystallisirt ihn endlich aus siedendem, absolutem Alkohol um. — Seideglänzende, monokline Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft. Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 80°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Holzgeist, Isäthionsäure und Natriumdisulfat. Wird durch Vitriolöl und Zusatz von Holzgeist nicht zerlegt. Fällt man eine wässerige Lösung des Salzes durch $2HFl.SiFl_4$ und neutralisirt die saure Flüssigkeit durch Aetzbaryt, so resultirt ein Salz $2Ba(C_2H_5SO_4)_2 + (CH_3)_2SO_4$.

Verbindungen mit Diäthylsulfat. $Na.C_2H_5SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$. *Darstellung.* Wie die homologe Verbindung mit Methylsulfat (E.). — Krystalle. Das trockene Salz zersetzt sich bei 65°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser analog der Methylverbindung. Zerfließt an feuchter Luft. Das entsprechende, sehr unbeständige Baryumsalz liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser das Salz $2(C_2H_5SO_4)_2Ba + (C_2H_5)_2SO_4$ in seideglänzenden Krystallen.

Isäthionsäurechlorid $C_2H_5SO_3Cl = OH.CH_2.CH_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Entsteht wahrscheinlich, neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von SO_3 auf Aethylchlorid oder von SO_3HCl auf Aethylen (PURGOLD, *B.* 6, 504). — Von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid oder $SO_3.HCl$ wird es in Aethionsäurechlorid $SO_4H.CH_2.CH_2.SO_2Cl$ übergeführt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Einwirkung von SO_3HCl auf Aethylen: BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566.

Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit PCl_5 entsteht das Chlorid der β-Choräthylsulfonsäure $CH_2Cl.CH_2SO_2Cl$ (S. 359). Lässt man auf dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natronsalz der Isäthionäthyläthersäure $CH_2(OC_2H_5).CH_2.SO_3Na$.

Isäthionäthyläthersäure (Aethoxyläthansulfonsäure) $C_4H_{10}SO_4 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht aus β-Chloräthansulfochlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ und überschüssigem Natriumalkoholat (BUCHANAN, *Z.* 1867, 700; R. HÜBNER, *A.* 223, 218). Man zerlegt das erhaltene Natronsalz mit Alkohol und H_2SO_4, kocht die Lösung der freien Säure mit Wasser und neutralisirt dann mit $BaCO_3$.

Dicker Syrup. Spec. Gew. = 1,359 bei 21°. Krystallisirt bei längerem Stehen. — Verbindung mit Aethylschwefelsäure s. S. 366.

$Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Säulen. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen, und von denen 1 Thl. sich bei 15° in 37 Thln. absolutem Alkohol löst — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blassgrünblaue Blättchen.

Aethylester $C_6H_{14}SO_4 = C_4H_9SO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Chloräthansulfochlorid und 2 Mol. alkoholfreiem Natriumalkoholat (R. HÜBNER, *A.* 223, 220).

Flüssig. Spec. Gew. = 1,168 bei 15°. Nicht destillirbar.

Verbindung mit Aethylschwefelsäure $C_6H_{16}S_2O_8 = C_2H_5O.C_2H_4.SO(OH) \langle {}^{O}_{O} \rangle SO(OH)(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Natriumsalzes der Isäthionäthyläthersäure (5,6 g) mit (7,0 g) H_2SO_4 und absolutem Alkohol (R. HÜBNER, *A.* 223, 224). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt mit $PbCO_3$.

Die freie Säure kann in verdünnter, wässeriger Lösung kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden, zerfällt aber bei längerem Kochen in Isäthionäthyläthersäure, H_2SO_4 und Alkohol. Die Salze sind in Wasser äufserst löslich. Im trockenen Zustande zersetzen sie sich oberhalb 90°; ihre wässerige Lösung kann aber unzersetzt im Wasserbade verdampft werden.

$(NH_4)_2.C_6H_{14}S_2O_8$. — $Na_2.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Ba.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Seideglänzende Schuppen. — $Zn.\bar{A} + 5H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Pb.\bar{A}$. Feine, kurze Nadeln. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blassblaue Schuppen.

Diisäthionsäure $C_4H_{10}S_2O_7 = O(CH_2.CH_2.SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240°. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (CARL, *B.* 12, 1604; vgl. SEYBERTH, *B.* 7, 391). Das Baryumsalz bildet sich beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryum auf 190—210° (CARL, *B.* 14, 65). — $(NH_4)_2.C_4H_8S_2O_7$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_4H_8S_2O_7 + H_2O$. Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thln. Alkohol (60%) bei 40°.

Säure $C_4H_{10}S_2O_7 = SO_2 \langle {}^{CH_2.CH_2.OH}_{O.CH_2.CH_2.SO_3H}$ (?). *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf 230—240° und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammoniak auskrystallisirt ist (CARL, *B.* 12, 1606). — Das Ammoniaksalz $NH_4.C_4H_9S_2O_7$ reagirt sauer und ist äufserst hygroskopisch.

Oxyäthandisulfonsäure $C_2H_6S_2O_7 = OH.CH(SO_3H).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Isäthionsaures Kali wird mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 100° erwärmt (MEVES, *A.* 143, 196). — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. — $C_2H_4S_2O_7.K_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol; schwärzt sich erst über 300°. — $C_2H_4S_2O_7.Ba$ (bei 100°). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Aethionsäure $C_2H_6S_2O_7 = OH.SO_2.O.CH_2.CH_2.SO_3H$ (isomer mit Oxyäthandisulfonsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von SO_3 auf Aether oder absoluten Alkohol, neben Isäthionsäure; aus Carbylsulfat und Wasser (MAGNUS, *P.* 27, 378; 47, 514). Aus Diäthylsulfat $(C_2H_5)_2SO_4$ und SO_3 (R. HÜBNER, *A.* 223, 208). — *Darstellung.* Aus dem Chlorid (durch Sättigen von SO_3HCl mit C_2H_4 bereitet) und Wasser.

Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Die Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen sich beim Kochen. — $Na_2.C_2H_4S_2O_7 + H_2O$. — $K_2.C_2H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_2H_4S_2O_7.\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 10 Thln. Wasser bei 20°. Wird aus der wässerigen Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).

Anhydrid der Aethionsäure (Carbylsulfat) $C_2H_4S_2O_6 = {}^{CH_2.O.SO_2}_{CH_2.SO_2} \rangle O$. *Bildung.* Durch direkte Vereinigung von Aethylen und Schwefelsäureanhydrid; aus SO_3 und absolutem Alkohol (REGNAULT, *A.* 25, 32; MAGNUS, *P.* 47, 509). — Strahlige Krystalle; Schmelzp.: 80°. Zerfliefst an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

Chlorid $C_2H_5S_2O_6Cl = SO_4H.C_2H_4.SO_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylschwefelsäurechlorid, bei der Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl oder von C_2H_4 auf SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vakuum.

3. Oxypropansulfonsäure $C_3H_8SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2OH$. *Bildung.* Aus Propylalkohol und SO_3; durch Kochen von Allylalkohol mit Kaliumdisulfitlösung; aus sulfoakroleïnschwefliger Säure (erhalten durch Addition von Natriumdisulfit an Akroleïn) und Natriumamalgam (MÜLLER, *B.* 6, 1442). $C_3H_4O.(SO_3NaH)_2 + H_2 = C_3H_7O(SO_3Na) + NaHSO_3$.

Die Salze sind, aus wässeriger Lösung, nicht in Krystallen zu erhalten. Das Kaliumsalz krystallisirt in kleinen Nadeln, wenn es mit Alkohol (99%) auf 140° erhitzt wird.

Chlorhydrinsulfonsäure $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2(SO_3H)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfit auf 100° (DARM-

STÄDTER, *A.* 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Natriumsalz geht bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfit in glycerindisulfonsaures Natrium über (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 94).

$Na.C_3H_6ClSO_4 + 2H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in vier- und sechsseitigen, rhombischen Tafeln mit $1H_2O$. Nach PAZSCHKE krystallisirt es stets mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ca(C_3H_6ClSO_4)_2 + 6H_2O$. — $Ba(C_3H_6ClSO_4)_2 + H_2O$. Schiefrhombische Tafeln. — $Pb(C_3H_6ClSO_4)_2 + 2H_2O$. Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_6ClSO_4 + 3H_2O$. Nadeln.

Glycerindisulfonsäure $C_3H_8S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfit (SCHAEUFFELEN, *A.* 148, 111). Aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfit (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 86). — Syrup.

Salze: SCHAEUFFELEN. — $K_2.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich. — $Pb.C_3H_6S_2O_7 + 2H_2O$. Grofse Krystalle; in Wasser sehr löslich. — $Ag_2.C_3H_6S_2O_7$. Warzen. Unlöslich in absolutem Alkohol.

4. Isoamylisäthionsäure $C_5H_{12}SO_4 = C_5H_{10}(OH).(SO_3H)$. *Bildung.* Aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und SO_3 (SCHWARZ, *B.* 3, 691). — Das Barymsalz $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$ krystallisirt und ist beständig.

Eine isomere Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin $C_5H_{10}(OH).Cl$ und Na_2SO_3. — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisirt schlecht, das Kupfersalz in Blättern (FALK, *J. pr.* [2] 2, 272).

8. Sulfonsäure der mehratomigen Alkohole.

Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dithioglycerin $C_3H_8S_2O$ mit verdünnter Salpetersäure (CARIUS, *A.* 124, 234). — Zerfliefsliches Gummi. Die Salze sind meist zerfliefslich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem PCl_5: Trichlorhydrin, $SOCl_2$, $POCl_3$ u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$Ba.C_6H_{10}S_3O_{10}$. — $Pb.C_6H_{10}S_3O_{10}$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.C_6H_{10}S_3O_{10}$.

VIII. Selen- und Tellurderivate.

A. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Mercaptanen und Sulfiden. Vom Tellur sind nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind in Bildungsweise und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die Oxyde der Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen ausgesprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadurch den metallorganischen Verbindungen.

1. Methylselenid $C_2H_6Se = (CH_3)_2Se$. *Darstellung.* Man destillirt eine Lösung von Na_2Se (durch Eintragen von P_2Se_5 in Natronlauge bereitet) mit $K(CH_3).SO_4$ (JACKSON, *A.* 179, 1). Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58,2°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit $PtCl_4$ einen Niederschlag von $2(CH_3)_2Se.PtCl_4$, der aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt. — Bildet mit koncentrirter HNO_3: $(CH_3)_2SeO.HNO_3$. Prismen, bei 90,5° schmelzend. Die wässerige Lösung des Nitrats erzeugt mit HCl einen Niederschlag von $(CH_3)_2SeCl_2$ — blätterige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: 59,5°. — $(CH_3)_2SeBr_2$. Gelbe Blätter, Schmelzp.: 82°. — $(CH_3)_2SeJ_2$.

Trimethylseleninjodid $(CH_3)_3SeJ$ entsteht aus Benzyldiselenid und CH_3J in der Wärme (JACKSON). — $([CH_3]_3SeCl)_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder.

Methyldiselenid $C_2H_6Se_2 = (CH_3)_2Se_2$. *Bildung.* Aus K_2Se_2 und $K(CH_3)SO_4$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 5; RATHKE, *A.* 152, 211). — Röthlichgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in verdünnter HNO_3; die Lösung mit HCl verdunstet, giebt Krystalle von $(CH_3.SeO[OH]Cl)_2$ (?).

Selenmercaptan $C_2H_6Se = C_2H_5.SeH$. *Bildung.* Aus KHSe und $Ca(C_2H_5.SO_4)_2$ (WÖHLER, SIEMENS, *A.* 61, 360).

Flüssig; nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft mit HgO.

2. Aethylselenid $C_4H_{10}Se = (C_2H_5)_2Se$. *Darstellung.* Wie $(CH_3)_2Se$ (RATHKE, *A.* 152, 210). Das rohe Aethylselenid wird mit Aetzkalilösung, $C_2H_5KSO_4$ und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, *A.* 185, 331).

Siedep.: 108°; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die Lösung des Aethylselenids in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl einen Niederschlag von flüssigem $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Dieses Chlorid bildet mit wässerigem NH_3 ein krystallisirtes Oxychlorid $([C_2H_5]_2Se)_2OCl_2$.

Aethylselenid verbindet sich mit C_2H_5J zu krystallisirtem **Triäthylseleninjodid** $(C_2H_5)_3SeJ$ (PIEVERLING). Die daraus mit Ag_2O bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisirbare Salze. — Ein in dünnen Blättern krystallisirendes Doppelsalz $2(C_2H_5)_3SeCl.ZnCl_2$ entsteht aus $Se(C_2H_5)_2Cl_2$ oder $SeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (RATHKE, *A.* 152, 210). $([C_2H_5]_3SeCl)_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (SCHIMPER, *J.* 1877, 315).

Aethyldiselenid $C_4H_{10}Se_2 = (C_2H_5)_2Se_2$. *Bildung.* Aus $K.C_2H_5.SO_4$ und K_2Se_2 (RATHKE, *A.* 152, 212; vgl. JOY, *A.* 86, 35). — Höchst widrig riechende röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186°.

Die Lösung desselben in verdünnter HNO_3 giebt mit HCl monokline Krystalle $(C_2H_5)_2S_2O_2(OH)_2Cl_2 = 2C_2H_5.SeO(OH)Cl$. (RATHKE, *A.* 152, 219, giebt die unwahrscheinliche Formel $C_2H_5.SeO_2H.HCl$). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden durch SO_2 zu Aethyldiselenid reducirt.

3. Methyltellurid $C_2H_6Te = (CH_3)_2Te$. *Bildung.* Aus K_2Te und $(CH_3.SO_4)_2Ba$ (WÖHLER, DEAN, *A.* 93, 233). Das Jodid $(CH_3)_2TeJ_2$ entsteht sehr leicht aus Tellur und Methyljodid bei 80° (DEMARÇAY, *Bl.* 40, 100).

Blassgelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 82°. Wird durch Salpetersäure oxydirt zu $(CH_3)_2TeO.HNO_3$. Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure krystallisirtes, bei 97,5° schmelzendes $(CH_3)_2TeCl_2$. — Salze: HEEREN, *J.* 1861, 566. — $(CH_3)_2TeO.(CH_3)_2TeBr_2$. — $2(CH_3)_2Te.H_2SO_4$. — $2(CH_3)_2Te.H_2CO_3$. — $(CH_3)_2TeBr_2$. Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 89°.

4. Aethyltellurid $C_4H_{10}Te = (C_2H_5)_2Te$ *Bildung.* Aus K_2Te und $K(C_2H_5)SO_4$ (WÖHLER, *A.* 84, 69; vgl. WÖHLER, *A.* 35, 111; MALLET, *A.* 79, 223).

Rothgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98° (HEEREN, *J.* 1861, 565). In Wasser kaum löslich; oxydirt sich an der Luft. Salpetersäure bildet $(C_2H_5)_2TeO.HNO_3$, das in monoklinen Krystallen anschiefst. Koncentrirte HCl fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Wässeriges Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechsseitigen Prismen krystallisirende Oxychlorid $([C_2H_5]_2Te)_2Cl_2O$. Letzteres giebt, beim Behandeln mit Ag_2SO_4, ein krystallisirtes Sulfat $([C_2H_5]_2Te)_2.H_2SO_4$. — Das freie Oxyd entsteht aus dem Chlorid mit Ag_2O. Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch SO_2 wird es leicht zu $(C_2H_5)_2Te$ reducirt. — Salze: HEEREN.

Triäthyltellurjodid $C_6H_{15}TeJ = (C_2H_5)_3TeJ$. Aethyltellurid verbindet sich bei 50° mit C_2H_5J (BECKER, *A.* 180, 263; CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 50). — Das Jodid bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.: 90—92°. Die mit Ag_2O daraus erhaltene Base ist alkalisch und wenig beständig.

5. Isoamyltellurid $C_{10}H_{22}Te = (C_5H_{11})_2Te$. Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.: 198°. — Derivate: WOEHLER, DEAN, *A.* 97, 1.

B. Derivate der selenigen Säure und der Selensäure.

1. Derivate der selenigen Säure.

1. Methylselinsäure $CH_4SeO_2 = CH_3.SeO.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methyldiselenid $(CH_3)_2Se_2$ mit Salpetersäure (WÖHLER, DEAN, *A.* 97, 6). — Krystalle; schmilzt bei 122°; zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol. Giebt mit HCl eine krystallisirte Verbindung $CH_3.SeO_2H.HCl$. — $Ag.CH_3.SeO_2$. Prismen.

2. Aethylselinsäure $C_2H_6SeO_2 = C_2H_5.SeO_2H$. *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_2Se$ und HNO_3 (RATHKE, *A.* 152, 216). — Die Verbindung $C_2H_5.SeO_2H.HCl$ bildet große, monokline Krystalle.

b. Derivate der Selensäure.

1. Diselenometholsäure $CH_4Se_2O_6 = CH_2(SeO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Selecyanmethylen $CH_2(SeCN)_2$ mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

2. Diselenoätholsäure $C_2H_6Se_2O_6 = C_2H_4(SeO_3H)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Selencyanäthylen mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, *B.* 7, 1280).

Sehr zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab. — $Ba.C_2H_4Se_2O_6$. Löslich in heißem Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich.

IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren).

Der Säurecharakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxylgruppe CO_2H bedingt, insofern der Wasserstoff des Carboxyls besonders leicht durch Metalle vertreten werden kann, wodurch Salze entstehen. Die organischen Säuren, mit geringer Anzahl von Kohlenstoffatomen (die Kohlensäure ausgenommen), stehen, in was Salzbildung anbetrifft und auch anderen Reaktionen, den Mineralsäuren kaum nach. Ist in einer Säure ein Carboxyl zweimal vorhanden (Dicarbonsäuren), so hat man es mit einer zweibasischen Säure zu thun, bei drei Carboxylen mit einer dreibasischen u. s. w. Eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ (außer der Ameisensäure) besteht demnach aus einem Alkoholradikal und der Carboxylgruppe.

$$CH_3.CO_2H \text{ Essigsäure} = CH_4 + CO_2.$$

Man kann sich die Säuren auch gebildet denken durch Addition von CO_2 an die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Daraus folgt unmittelbar, dass die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ Isomerieverhältnisse zeigen müssen, ähnlich denen der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$. Die Alkohole entstehen durch Austausch von H gegen OH in den Kohlenwasserstoffen und ebenso die Säuren durch Austausch von H gegen CO_2H; für eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ mit n-Atomen Kohlenstoff, sind demnach ebenso viele Isomere möglich, als es Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ mit n-Atomen Kohlenstoff giebt. Die Isomerie der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ fängt also bei den Säuren mit vier Atomen Kohlenstoff an. Säuren $C_5H_{10}O_2$ muss es vier geben, Säuren $C_6H_{12}O_2$ — 8, Säuren $C_7H_{14}O_2$ — 17, Säuren $C_8H_{16}O_2$ — 38 u. s. w.

CH_3	$CH_2.CO_2H$	CH_3
$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H_2$	$\dot{C}H.CO_2H$
$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$	$\dot{C}H_3$
Propan	Buttersäure	Isobuttersäure.

Die Isomerie der Säuren ist einzig durch die Strucktur des mit dem Carboxyl verbundenen Alkoholradikals bedingt. Ist das Carboxyl an ein primäres Alkoholradikal $R.CH_2.CO_2H$ gebunden, so kann man die Säure als eine primäre oder normale bezeichnen. Enthält die Säure die Gruppe $R_2.CH.CO_2H$, so ist sie als sekundäre und bei $R_3.C.CO_2H$ als tertiäre zu bezeichnen. Säuren von der Form $R_2.CH(CH_2)_n.CO_2H$ werden als Isosäuren bezeichnet. $(CH_3)_2.CH.CO_2H$ — Isobuttersäure.

In den organischen Säuren kann der Sauerstoff des Carboxyls ganz oder theilweise durch Schwefel vertreten werden; der Wasserstoff im Alkoholradikal kann vertreten werden durch: Cl, Br, J, O, OH, SH, SO_3H, NH_2, NO_2. Sind die Kohlenstoffatome im Alkoholradikal dichter gebunden, so resultiren ungesättigte Säuren.

$CH_3.CH_2.CO_2H$	$CH_2:CH.CO_2H$
Propionsäure	Akrylsäure.

Von den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ finden sich sehr viele in der Natur. So kommt die Ameisensäure frei in den Ameisen und den Brennnesseln vor, die Isovaleriansäure in der

Valerianawurzel. Am häufigsten finden sich diese Säuren an Alkohole gebunden in der Natur; z. B. die Essigsäure, an Oktylalkohol gebunden, im Heracleumöl. Der verbreitetste Alkohol ist aber das Glycerin, und mit Glycerin verbunden finden sich, besonders die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit höherem Kohlenstoffgehalt, in den Fetten, fetten Oelen und in Wachsarten. Daher überhaupt die Bezeichnung „Fettsäuren" für die Reihe $C_nH_{2n}O_2$.

Die Fettsäuren sind die wasserstoffreichsten Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff; man bezeichnet sie daher als „gesättigte". Die Fettsäuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären Alkohole. Hierbei geht die Gruppe $CH_2.OH$ in $CO.OH$ über. $CH_3.CH_2.OH + O_2 = CH_3.CO_2H + H_2O$.

2. Durch Zerlegung der Alkylcyanide mit Alkalien oder Säuren (besonders H_2SO_4). In diesem Falle entsteht aus einem Alkohole mit n Kohlenstoffatomen eine Säure mit n + 1 Kohlenstoffatomen: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$.

3. Durch direkte Vereinigung von CO_2 mit Natrium- oder Kaliumalkylen. $CH_3.K + CO_2 = CH_3.CO_2K$.

4. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Säuren. Dieses gelingt bei einigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ durch Behandeln derselben, in wässeriger Lösung, mit Natriumamalgam; allgemeiner aber durch starkes Erhitzen von ungesättigten Säuren mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. $C_5H_8O_2 + 2HJ = C_5H_9JO_2 + HJ = C_5H_{10}O_2 + J_2$.

5. Aus den Hydroxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. $CH_3.CH(OH).CO_2H + 2HJ = CH_3.CHJ.CO_2H + HJ + H_2O = CH_3.CH_2.CO_2H + J_2 + H_2O$.

6. α-Dialkylirte-β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerfallen bei der Destillation in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Aldehyd. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$.

7. Durch Behandeln der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit starker Kalilauge. $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH_3.CO_2K + CH_3.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$.

8. Durch Erhitzen von primären Nitrocarbüren $C_nH_{2n+1}.NO_2$ mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (s. S. 219). $CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O$.

9. Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in welchen beide Carboxylgruppen am selben Kohlenstoffatome haften, zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$.

$$CH_3.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

Aber auch mehrere andere zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ erleiden die gleiche Zersetzung, wenn man sie, mit etwas Uranoxyd versetzt, an die Sonne stellt.

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3.CH_2.CO_2H.$$

10. Durch Anlagerung von Kohlenoxyd. Aetznatron verbindet sich bei 160° leicht mit CO zu ameisensaurem Natrium. Ebenso vereinigen sich die Alkoholate $CH_3O.Na$ und $C_2H_5.ONa$ mit CO zu Essigsäure, resp. Propionsäure. Ist dem Alkoholat ein Salz beigemengt, so resultiren kohlenstoffreichere Säuren, z. B. bei der Einwirkung von CO auf ein Gemenge von $CH_3.ONa$ und Natriumacetat: Propionsäure und die Säure $C_8H_{16}O_2$, — bei der Einwirkung auf ein Gemenge von $C_2H_5.ONa$ und Natriumacetat: Buttersäure, die Säure $C_6H_{12}O_2$ und daneben noch ungesättigte Säuren und Ketone (GEUTHER, *A.* 202, 288). Beim Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ entstehen: freier Isoamylalkohol, die Ketone $C_8H_{16}O$ und $C_{13}H_{26}O_2$, Ameisensäure, Isovaleriansäure, Isoönanthsäure, Oxyäthenylisoönanthsäure $C_9H_{16}O_3$, sowie die Säuren $C_{12}H_{22}O_2$ und $C_{11}H_{18}O_4$ (POETSCH, *A.* 218, 56).

Die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ können wieder in Alkohole übergeführt werden: 1. indem man den Säuren zunächst ein Sauerstoffatom entzieht und den gebildeten Aldehyden zwei Atome Wasserstoff zufügt.

$CH_3.CO_2H$	$CH_3.COH$	$CH_3.CH_2.OH$
Essigsäure	Aldehyd	Weingeist.

2. Man stellt aus dem Ammoniaksalz der Säure das Nitril dar, führt dies (durch Zink und Schwefelsäure) in eine Alkoholbase über und zerlegt letztere mit salpetriger Säure.

$$\underset{\text{Ammoniumacetat}}{CH_3.CO_2.NH_4} - 2H_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3.CN}$$

$$CH_3.CN + 4H = \underset{\text{Aethylamin.}}{CH_3.CH_2.NH_2} \text{ und } CH_3.CH_2.NH_2 + HNO_2 = CH_3.CH_2.OH + N_2 + H_2O$$

Die primären Alkoholbasen können viel leichter aus den nächst höheren Säureamiden bereitet werden.

3. Man lässt auf ein Gemenge von Säure und Säurechlorid Natriumamalgam einwirken.

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.CO.Cl} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3CH_3.CO.OH} + 4Na = CH_3.CH_2.OH + NaCl + 3CH_3.CO_2Na$$

4. Durch Glühen der Calciumsalze stellt man aus den Säuren Ketone dar und behandelt diese mit Natriumamalgam, wodurch sekundäre Alkohole entstehen.

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 = C_3H_6O + CaCO_3 \text{ und } C_3H_6O + H_2 = C_3H_7.OH.$$

5. Beim Glühen der Calciumsalze der Säuren mit ameisensaurem Calcium werden die entsprechenden Alkohole (PAGLIANI) und Aldehyde gebildet (siehe Aldehyde).

6. Vielleicht giebt das Verhalten der Silbersalze gegen Jod ein Mittel ab, um allgemein Säuren in kohlenstoffärmere Alkohole überzuführen (BIRNBAUM, *A.* 152, 111).

$$2CH_3.CO_2Ag + 2J = \underset{\text{Essigsäuremethylester}}{CH_3.CO_2.CH_3} + 2AgJ + CO_2 \text{ und}$$

$$O_2.CH_3 + KHO = \underset{\text{Holzgeist.}}{CH_3.OH} + CH_3.CO_2K$$

In de en $C_nH_{2n}O_2$ steigt der Siedepunkt bis zum Gliede $C_{10}H_{20}O_2$ ziemlich re specifische Gewicht nimmt dagegen ab. Die Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höheren fest, und bei letzteren steigt meistens der Schmelzpunkt. (Ueber den Schmelzpunkt der normalen Säuren $C_nH_{2n}O_2$ siehe S. 59.) Die niederen Säuren sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar; mit steigendem Kohlenstoffgehalte nimmt die Löslichkeit stetig ab; die höheren Glieder sind in Wasser völlig unlöslich.

Beim Glühen mit Natronkalk oder BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. $CH_3.CO_2H = CO_2 + CH_4$.

Fettsäuren mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen, die ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom enthalten, werden bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure derartig oxydirt, dass das Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff in Hydroxyl übergeht und eines der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Alkyle zu Carboxyl oxydirt wird (BREDT, *B.* 14, 1785).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CO_2H + O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>C(OH).CH_2.CO_2H + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CH_2.CH_2.CO_2H + O_4 = \begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}\!\!>C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

Normal konstituirte Fettsäuren zeigen ein solches Verhalten nicht. Normalbuttersäure $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ und Normalcapronsäure $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ liefern bei der Oxydation Essigsäure $C_2H_4O_2$ und Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

Die Fettsäuren verbinden sich direkt mit Chlorcalcium zu gut krystallisirten, äußert zerfließlichen Verbindungen, welche durch Wasser und Alkohol sofort zerlegt werden. Verdunstet man eine Chlorcalciumlösung mit Buttersäure über Kalk, so entsteht eine Verbindung von $CaCl_2$ mit Buttersäure und Calciumbutyrat (LIEBEN, *M.* 1, 919).

Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 240° werden die Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} umgewandelt (vgl. S. 129).

Elektrolyse der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ s. S. 126.

Für den Krystallwassergehalt der Salze giebt SALZER (*A.* 223, 4) folgende Regeln: 1. Wenn eine einbasische Säure, außer dem neutralen Salze, auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle mit zunehmendem Säuregehalt geringer. Das neutrale Natriumacetat hält $3H_2O$, das saure blos $1H_2O$.

2. Die basischen Salze einer organischen Säure halten weniger Krystallwasser als die neutralen.

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O \qquad Pb(C_2H_3O_2)_2.PbO + H_2O$$
$$Bi_2(C_2O_4)_3 + 7\tfrac{1}{2}H_2O \qquad OH.Bi(C_2O_4) + \tfrac{1}{4}H_2O.$$

3. In den Salzen einer mehrbasischen Säure wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle in dem Maße, als der Wasserstoff (im CO_2H oder SO_3H) durch e vertreten wird.

elative Affinität der organischen Säure s. Säureester S. 376.

iureester. Die organischen Säuren verbinden sich, ganz wie die unorganischen ı, mit Alkoholen zu zusammengesetzen Aethern (Estern). Die Darstellung dieser geschieht, wie S. 313 für die unorganischen Säuren angegeben ist. Die Bedingungen, denen sich Alkohole direkt mit organischen Säuren verbinden, sind von MENKIN (*Ж.* 9, 316, 346; 10, 278; *A.* 195, 334) untersucht worden. Wie schon früher

(S. 313) erwähnt, gelingt es nie, eine totale Vereinigung von Alkoholen und Säuren zu bewirken, stets bleibt ein Theil dieser Körper unverbunden. Unter günstigen Umständen nähert man sich blos einem „Grenzzustande“. Was dort für die Mineralsäuren angeführt wurde, hat auch für die organischen Säuren Giltigkeit. Erhitzt man z. B. gleiche Moleküle Essigsäure und Alkohol genügend lange auf 154°, so wird der Grenzzustand beim Holzgeist in 48—72 Stunden, beim Weingeist in 72 und bei den übrigen Alkoholen nicht früher als in 96 Stunden erreicht. Von dem angewandten Säure- und Alkoholgemisch sind dann 66,57% (Weingeist) bis 80,39% (Cetylalkohol) in Verbindung getreten. Der Grenzwerth steigt also bei den homologen Alkoholen, ist aber bei isomeren Alkoholen gleicher Konstitution (primäre, sekundäre oder tertiäre) gleich (Butylalkohol = 67,30, — Isobutylalkohol = 67,38). Die Menge des in der ersten Stunde gebildeten zusammengesetzten Aethers (die Anfangsgeschwindigkeit) ist bei den primären und normalen Alkoholen eine ziemlich konstante (46,59—46,95%). Nur der Holzgeist zeigt eine gröfsere Anfangsgeschwindigkeit (55,6). Diese ist relativ am gröfsten bei den niederen Homologen und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Der Grenzwerth ist z. B. beim Weingeist 66,57%, und in der ersten Stunde treten 46,81% des Gemisches (d. h. 70,52% des Grenzwerthes) in Verbindung. Beim Isobutylalkohol verbinden sich in der ersten Stunde 44,36% (= 66,66% des Grenzwerthes 67,38%). Beim Oktylalkohol sind nach einer Stunde 46,59%, d. h. 64,39% des Grenzwerthes (72,34%) in Verbindung getreten.

Bei den ungesättigten Alkoholen ist der Grenzwerth ein geringerer: 59,41% für Allylalkohol; 60,75% für Benzylalkohol; 64,58% für Zimmtalkohol.

Die gesättigten sekundären Alkohole verhalten sich gegen Essigsäure im Allgemeinen wie die primären, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit eine kleinere (bei den Alkoholen $C_5H_{12}O$ 16,93—18,95%). Nach 36—48 Stunden hat sich von allen Alkoholen eine gleiche Menge des Essigesters gebildet (60%). Der Grenzwerth ist bei den gesättigten, sekundären Alkoholen ein kleinerer (58,66—62,03%) (M., *Ж.* 11, 24; *A.* 197, 193).

Bei den ungesättigten sekundären Alkoholen nimmt die Anfangsgeschwindigkeit ab (Aethylvinylcarbinol $C_5H_{10}O$ — 14,85%; Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$ — 10,60%) und ebenso der Grenzwerth ($C_5H_{10}O$ — 52,25%; $C_7H_{12}O$ — 50,12%).

Bei den gesättigten tertiären Alkoholen ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering (0,81—2,15%). Der Grenzwerth wird rasch erreicht, meist schon nach 24 Stunden. Der weitere Verlauf der Aetherifikation ist aber ein komplicirter, weil die gebildeten zusammengesetzten Aether zum Theil in freie Säure, Alkylene C_nH_{2n} und Wasser zerlegt werden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Die Acetate der ungesättigten tertiären Alkohole sind beständiger, es wird weniger Alkylen gebildet, und dem entsprechend wächst der Grenzwerth, je mehr sich die Alkohole von der Grenze entfernen (Grenzwerth von $C_8H_{16}O$ — 4,72%; von $C_8H_{14}O$ — 5,36%) (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 367; *A.* 197, 203).

Den obigen analoge Erscheinungen bietet das Verhalten der Alkohole gegen trockene Oxalsäure. Beim Erhitzen primärer Alkohole mit dieser Säure entsteht viel mehr des Oxalsäureesters als beim Erhitzen mit dem isomeren sekundären Alkohol (CAHOURS, DEMARÇAY, *C. r.* 83, 688). Tertiäre Alkohole werden durch Oxalsäure einfach in Alkylene und Wasser gespalten (C., D., *Bl.* 29, 490).

Mathematische Formel für die Berechnung des Grenzwerthes: HOFF, *B.* 10, 669; THOMSEN, *P.* 138, 65 und *B.* 10, 1023; GULDBERG, WAAGE, *J. pr.* [2] 19, 81; SCHWAB, *R.* 2, 53.

Das Verhalten verschiedener Säuren zu einem und demselben (Isobutyl-)Alkohol führte zu folgenden Resultaten (MENSCHTKIN, *Ж.* 11, 345):

Die Säuren mit primärem Alkoholradikal ($R.CH_2.CO_2H$) haben die gröfste absolute und relative Anfangsgeschwindigkeit; die Säuren mit tertiärem Alkoholradikal ($R_3C.CO_2H$) die geringste. Die Werthe für die Säuren mit sekundärem Alkoholradikal ($R_2CH.CO_2H$) liegen dazwischen.

	Absolute	Relative
	Anfangsgeschwindigkeit	
$CH_3.(CH_2)_4.CO_2H$	33,08	47,38
$(CH_3)_2(C_2H_5).C.CO_2H$	3,45	4,65

Die Säuren mit tertiärem Alkyl ätherificiren sich überhaupt äufserst langsam und verlangen, um bis zur Grenze zu gelangen, vier- bis fünfmal mehr Zeit als die Säuren mit primärem Alkyl.

Bei den Säuren gleicher Struktur (z. B. $R.CH_2.CO_2H$) sinkt die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht.

	Säuren und Isobutylalkohol bei 155° Absol.	Relat.
CH_2O_2	61,69	96,04
$C_2H_4O_2$	44,36	65,38
$C_3H_6O_2$	41,18	59,94
$CH_3(CH_2)_2.CO_2H$	33,25	47,82
$CH_3(CH_2)_4.CO_2H$	33,08	47,38
$CH_3(CH_2)_6.CO_2H$	30,86	43,26.

Der Grenzwerth nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht; er ist bei den Säuren mit sekundärem und tertiärem Alkyl gröfser als bei den Säuren mit primärem Alkyl.

Säuren und Isobutylalkohol bei 155°

$R.CH_2.CO_2H$		$R_2.CH.CO_2H$		$R_3.C.CO_2H$	
CH_2O_2	64,23				
$C_2H_4O_2$	67,38				
$C_3H_6O_2$	68,70				
$C_4H_8O_2$	69,52	$C_4H_8O_2$	69,51	$C_5H_{10}O_2$	72,65
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_5H_{10}O_2$	73,73	$C_6H_{12}O_2$	74,15.
$C_8H_{16}O_2$	70,87				

Drückt man den Grenzwerth nicht durch Procente der angewandten Substanzen aus, sondern direkt, wieviel Gewichtstheile von 1 Mol. einer jeden Substanz in Verbindung getreten sind, so ergeben sich neue Gesichtspunkte. Von 100 Thln. der angewandten Essigsäure z. B. sind beim Grenzzustande 67,38 Thle. in Verbindung getreten, von 60 Thln. (1 Mol.) also $\frac{67,38.60}{100} = 40,42$ Thle. Führt man diese Umrechnung aus für alle Säuren von gleicher Struktur (normale Säuren), so erhält man (für Isobutylalkohol und Säuren) die Gewichtsgrenzwerthe:

		Differenz
$C_2H_4O_2$	40,42	
		10,41
$C_3H_6O_2$	50,83	
		10,34
$C_4H_8O_2$	61,17	
		2.9,90
$C_6H_{12}O_2$	80,98	
		2.10,53
$C_8H_{16}O_2$	102,05	
		Mittel = 10,29.

Es nimmt also der (Gewichts-)Grenzwerth bei den homologen Säuren konstant um 10,29 zu, für jedes folgende Glied (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 25, 193, 203).

Dieselbe Regelmäfsigkeit findet sich wieder, wenn man ebenso die vom Molekulargewicht der verschiedenen Alkohole mit einer und derselben Säure, beim Grenzwerth, in Verbindung getretenen Mengen vergleicht. Natürlich können dabei nur Alkohole von gleicher Struktur mit einander verglichen werden. So ist z. B. für Essigsäure und Normalalkohole der Gewichtsgrenzwerth:

		Differenz
C_2H_6O	30,62	
		9,49
C_3H_8O	40,11	
		9,75
$C_4H_{10}O$	49,86	
		Mittel = 9,62.

Auch für die Anfangsgeschwindigkeiten (z. B. in den Alkohol- und Essigsäuregemischen) gilt die obige Regelmäfsigkeit.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wächst mit steigender Temperatur. Erhitzt man z. B. äquivalente Mengen Aethylalkohol und Essigsäure eine Stunde lang auf verschiedene Temperaturen, so entstehen von 100 Thln. der theoretisch-möglichen Menge Essigsäureäthylester:

bei 90°	— 7,50%	bei 162°	— 52,99%
102°	— 13,50%	172°	— 57,45%
122°	— 24,78%	182,5°	— 60,99%
142°	— 40,65%	212,5°	— 63,98%

(MENSCHUTKIN, *Ж.* 16, 356).

Die Aetherifikation der ungesättigten Säuren stimmt vollkommen überein mit jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, *Ж.* 12, 82). Auch hier ist die Anfangsgeschwindigkeit der primären Säure ($R.CH_2.CO_2H$) am gröfsten (40,26—48,82%), jene der tertiären Säuren ($R_3C.CO_2H$) am geringsten (2,97—8,62%).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwindigkeit, je mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen.

Normalcapronsäure $C_6H_{12}O_2$	33,08;	Normalcaprylsäure $C_8H_{16}O_2$	30,86
Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$	43,00;	α-Toluylsäure $C_8H_8O_2$	48,82.

Die Säuren der aromatischen Reihe ätherificiren sich genau wie die Säuren der Fettreihe. Bei den „tertiären" aromatischen Säuren (Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$, p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64 %, und bei der primären α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ = 48,82 %.

Der Grenzwerth ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes gröfser wie bei den gesättigten.

Primäre Säuren		Sekundäre Säuren	
$C_6H_{12}O_2$	69,81	$C_4H_8O_2$	69,51
$C_6H_{10}O_2$	70,83	$C_4H_6O_2$	72,12.

Tertiäre aromatische Säuren haben einen gröfseren Grenzwerth als die isomeren primären Säuren.

p-Toluylsäure	$CH_3.C_6H_4.CO_2H$	76,52
α-Toluylsäure	$C_6H_5.CH_2.CO_2H$	73,87.

Der Gang der Esterbildung kann benutzt werden zur Ermittelung der Konstitution der Säuren, d. h. zur Bestimmung, ob das Alkyl der Säure ein primäres, sekundäres oder tertiäres Alkoholradikal ist (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 573). Man verfährt ganz wie bei der Ermittelung der Konstitution der Alkohole (S. 234). Ein Gemisch gleicher Moleküle der Säure und Isobutylalkohol wird auf 155° eine Stunde lang und zur Ermittelung des Grenzwerthes 200 Stunden lang erhitzt (bei tertiären Säuren mufs 480 Stunden lang erhitzt werden). Von besonderer Bedeutung ist die Ermittelung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung.

		Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Primäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	30,86—44,36	67,4—70,9
	$C_nH_{2n-2}O_2$	43,0	70,8
	$C_nH_{2n-8}O_2$	40,3—48,8	72,0—73,9
Sekundäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	21,5—29,0	69,5—73,7
	$C_nH_{2n-2}O_2$	12,1	72,1
	$C_nH_{2n-10}O_2$	11,6	74,6
Tertiäre Säuren:	$C_nH_{2n}O_2$	3,5—8,3	72,7—74,2
	$C_nH_{2n-2}O_2$	3,0	69,3
	$C_nH_{2n-4}O_2$	8,0	74,7
	$C_nH_{2n-8}O_2$	6,2—8,6	72,6—76,5.

Die Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) Säuren unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1812). Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und in weiteren Grenzen, als jene der sekundären Glykole und bei diesen rascher und weiter als bei tertiären Glykolen.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
$CH_2(OH).CH_2.OH$	42,93	53,86
$CH_2(OH).CH_2.CH_2.OH$	49,29	60,07
$CH_3.CH(OH).CH_2.OH$	36,43	50,83
$CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$	17,79	32,79
$(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.OH$	2,58	5,85
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$	0	7,08.

Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der vier- und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach denselben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, *B.* 13, 1814). Bei Anwendung von:

	die Anfangsgeschwindigkeit	der Grenzwerth der Aetherifikation
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist	51,85	70,08
1 „ „ „ 3 „ „ „	36,26	46,00
1 „ Erythrit „ 1 „ „ „	53,60	65,73
1 „ „ „ 4 „ „ „	24,91	40,07
1 „ Mannit „ 1 „ „ „	—	62,53
1 „ „ „ 6 „ „ „	20,56	26,42

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehratomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure 42 Thle., vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essigsäure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzwerth der Aetherifikation ab.

Mathematische Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester durch Natronlauge: WARDER, *Am.* 5, 340.

Vergleicht man die specifischen Volume der Ester $C_nH_{2n}O_2$, bei den Siedepunkten, mit den specifischen Volumen ihrer Komponenten, so ergiebt sich für das austretende Molekül Wasser ein specifisches Volumen, das um so kleiner ist, je gröfser das Molekulargewicht des Alkohols ist (S. 43). Weil nun hierbei mit einem und demselben Alkohol bei verschiedenen Säuren ziemlich übereinstimmende Werthe erhalten werden, so glaubt R. SCHIFF (*A.* 220, 319), dass bei der Esterbildung der Alkohol das Hydroxyl verliert und nicht die Säure.

Spec. Vol. von $CH_2O_2 + CH_4O = 83{,}70$ — $C_2H_4O_2 + CH_4O = 105{,}90$
„ „ „ $CHO_2.CH_3 = 62{,}57$ — $C_2H_3O_2.CH_3 = 83{,}66$
$H_2O = 21{,}13$ — $= 22{,}24$

Spec. Vol. von $C_3H_6O_2 + CH_4O = 128{,}50$
„ „ „ $C_3H_5O_2.CH_3 = 104{,}24$
$H_2O = 24{,}26$

Spec. Vol. von $CH_2O_2 + C_2H_6O = 103{,}18$ — $C_2H_4O_2 + C_2H_6O = 125{,}38$
„ „ „ $CHO_2.C_2H_5 = 83{,}57$ — $C_2H_3O_2.C_2H_5 = 105{,}68$
$H_2O = 18{,}61$ — $= 19{,}70$

Spec. Vol. von $C_3H_6O_2 + C_2H_6O = 147{,}98$
„ „ „ $C_3H_5O_2.C_2H_5 = 127{,}83$
$H_2O = 20{,}15$

Spec. Vol. von $CH_2O_2 + C_3H_8O = 122{,}27$ — $C_2H_4O_2 + C_3H_8O = 144{,}47$
„ „ „ $CHO_2.C_3H_7 = 106{,}68$ — $C_2H_3O_2.C_3H_7 = 128{,}56$
$H_2O = 15{,}59$ — $= 15{,}91$

Spec. Vol. von $C_3H_6O_2 + C_3H_8O = 167{,}07$
„ „ „ $C_3H_5O_2.C_3H_7 = 150{,}70$
$H_2O = 16{,}37$.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf die Ester organischer Säuren ist SAPPER, (*A.* 211, 197) zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die Ester werden durch Halogenwasserstoffe zersetzt, indem sich freie organische Säuren und Alkylhalogene bilden. Die Zersetzung ist eine gleiche bei den Estern der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ und den aromatischen Alkoholen $C_nH_{2n-6}O$. Phenylacetat $C_2H_3O_2.C_6H_5$ wird von Jodwasserstoffgas verkohlt, ohne dass sich Phenyljodid C_6H_5J bildet.

2. Wässerige Lösungen der Halogenwasserstoffe wirken schwerer zersetzend ein als die gasförmigen Halogenwasserstoffe. Je mehr Säure vorhanden, desto heftiger ist die Einwirkung.

3. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe ist anfangs am heftigsten und wird dann immer langsamer; eine vollständige Zersetzung erfolgt erst verhältnissmäfsig spät.

4. Im allgemeinen ist die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf verschiedene Ester so ziemlich dieselbe, nur werden die Ester mit niedrigerem Säure- oder Alkoholradikal etwas schneller zersetzt, als solche mit kohlenstoffreicheren Radikalen.

5. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe erfolgt um so geschwinder, je gröfser das Molekulargewicht des Halogenwasserstoffes ist. Flusssäure wirkt also am langsamsten, Jodwasserstoffsäure am raschesten zerlegend ein.

Die Ester der tertiären Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ zerfallen in der Hitze ziemlich leicht in Säure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Erhitzt man z. B. das bei 125° siedende Dimethyläthylcarbinolacetat $(CH_3)_2.C(C_2H_5)O.C_2H_3O$ anhaltend auf 155°, so werden schliefslich 97,4% (Grenzwerth) desselben in Essigsäure und Amylen C_5H_{10} gespalten (MENSCHUTKIN, *B.* 15, 2512).

Ein neutraler Ester, z. B. Methylacetat, wird von kaltem Wasser sehr langsam (in Essigsäure und Methylalkohol) zerlegt. Fügt man aber eine kleine Menge einer Säure hinzu, so ist schon nach 24 Stunden fast die ganze Menge des Esters gespalten. Dabei

ist aber die Geschwindigkeit der Spaltung von der Menge und der Natur der Säure abhängig. Mineralsäuren wirken rascher als organische Säuren. Die Geschwindigkeit lässt sich vermittelst der Formel von GULDBERG und WAAGE berechnen:

$$-\log(b - x) = c.at - \log b$$

wo a die Menge der zugesetzten Säure, b die Menge des Esters und c eine Konstante bedeutet.

Es betragen die Geschwindigkeitskonstanten (I) und deren Quadratwurzeln (II), wenn Salzsäure = 100 ist:

	I.	II.	III.
Methylschwefelsäure $CH_3.HSO_4$ . .	100,74	100,37	—
Aethylschwefelsäure $C_2H_5.HSO_4$ . .	98,67	99,33	100,0
Propylschwefelsäure $C_3H_7.HSO_4$ . .	97,96	98,98	—
Isobutylschwefelsäure $C_4H_9.HSO_4$.	97,06	98,53	—
Isoamylschwefelsäure $C_5H_{11}.HSO_4$.	95,88	97,82	—
Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$ . . .	97,88	98,94	95,4
Isäthionsäure $OH.C_2H_4.SO_3H$ . . .	97,75	98,87	95,9
Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$ . . .	99,09	99,54	102,2
Ameisensäure CH_2O_2	1,31	11,49	12,4
Essigsäure $C_2H_4O_2$	0,35	5,87	6,3
Propionsäure $C_3H_6O_2$	0,30	5,51	—
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,30	5,47	—
Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	0,27	5,18	5,8
Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$	4,30	20,8	22,0
Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2$ . . .	23,04	48,0	52,1
Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$ . . .	68,2	82,6	86,8
Milchsäure $C_3H_6O_3$	0,90	9,49	10,3
Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$	0,92	9,60	10,3
Trichlormilchsäure $C_3H_3Cl_3O_3$ . . .	6,90	26,3	86,8
Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$	6,70	25,9	25,5
Oxalsäure $C_2H_2O_4$	17,46	43,0	43,0
Malonsäure $C_3H_4O_4$	2,87	16,9	17,5
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	0,50	7,04	7,4
Aepfelsäure $C_4H_6O_5$	1,18	10,86	11,3
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,30	15,15	—
Traubensäure $C_4H_6O_6$	2,30	15,15	—
Citronensäure $C_6H_8O_7$	1,64	12,49	13,1.

Aus den obigen Zahlen ergiebt sich, dass durch den Austausch von Wasserstoff gegen Chlor oder Hydroxyl die Affinitätsgröfse erhöht und durch den Eintritt von Methyl erniedrigt wird. Die Zahlen stimmen relativ ganz überein mit den Affinitätskonstanten der Säuren, die sich durch Bestimmung der Volumänderungen bei der Neutralisation der Säuren durch verschiedene Basen ergeben. OSTWALD (*J. pr.* [2] 27, 37) beobachtete hierbei folgende Affinitätskonstanten:

	Bei 65°	100°	20°
Ameisensäure CH_2O_2 . .	5,16	4,83	3,9
Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . .	—	2,34	1,23
Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$.	13,0	—	7,0
Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2$	40,8	—	3,3
Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$	80	—	80
Milchsäure $C_3H_6O_3$ . . .	5,13	4,85	3,3
Oxalsäure $C_2H_2O_4$ . . .	22,6	20,5	—
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ . .	2,55	2,50	1,45
Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ . . .	4,67	—	2,82
Weinsäure $C_4H_6O_6$ . . .	7,51	7,32	5,2
Citronensäure $C_6H_8O_7$ . .	4,01	4,01	—
Salzsäure HCl	100	100	98
Schwefelsäure H_2SO_4 . .	65,4	59,4	66,7.

Die relative Affinitätsgröfse der Säuren lässt sich auch leicht und genau ermitteln durch Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Säuren invertirten Menge von Rohrzucker (OSTWALD, *J. pr.* [2] 29, 385). Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den

bei der Zerlegung des Methylacetates beobachteten überein. Auf S. 376 sind unter III. die Quadratwurzeln der Inversionskonstanten (HCl = 100) aufgeführt. Bemerkenswerth ist, dass in diesem Falle die Glykolmethyläthersäure $CH_3O.CH_2.CO_2H$ (13,5) und die Glykoläthyläthersäure (11,7) als stärkere Säuren auftreten als die Glykolsäure $OH.CH_2.CO_2H$ (11,4); ebenso die Milchmethyläthersäure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$ (11,8) stärker als die Milchsäure (10,3).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Säuren sind dem elektrischen Leitungsvermögen derselben proportional (OSTWALD, *J. pr.* [2] 30, 93, 228). In der nachfolgenden Tabelle ist das Leitungsvermögen von gleichen Mengen der Säuren bezogen auf dasjenige der normalen Salzsäure (1 Mol. in Grammen in 1 l) = 100. Die Zahlen 1, 10, 100, 1000 bedeuten, dass 1 Mol. der Säuren (in Grammen) in 1, 10, 100 oder 1000 l Wasser gelöst sind.

	1	10	100	1000
Salzsäure HCl	100	118	123,8	112,2
Aethylschwefelsäure $C_2H_5.HSO_4$	88,6	108,5	116,6	111,6
Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$	80,3	106,8	113,5	101,8
Benzolsulfonsäure $C_6H_5.SO_3H$	73,6	104,8	111,3	97,2
Isäthionsäure $OH.C_2H_4.SO_3H$	75,3	103,8	110,2	101,7
Ameisensäure CH_2O_2	1,7	5,3	15,8	42,7
Essigsäure $C_2H_4O_2$	0,4	1,5	5,0	14,5
Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2$	5,1	15,3	38,9	78,2
Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2$	24,8	64,2	99,6	103,0
Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2$	61,1	100,3	110,2	104,4
Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,3	1,4	4,5	12,9
Isobuttersäure $C_4H_8O_2$	0,3	1,4	4,4	12,7
Glykolsäure $C_2H_4O_3$	1,4	4,7	13,9	37,1
Glykolmethyläthersäure $C_3H_6O_3$	1,8	6,6	19,2	47,7
Glykoläthyläthersäure $C_4H_8O_3$	—	5,5	16,5	43,9
Milchsäure $C_3H_6O_3$	1,1	4,3	13,1	35,4
Aethylidenmilchsäure $C_3H_6O_3$	0,7	2,3	6,8	19,5
Oxyisobuttersäure $C_4H_8O_3$	1,3	4,2	11,8	32,5
Glycerinsäure $C_3H_6O_4$	1,6	5,5	16,3	42,6
Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$	6,0	19,3	46,1	76,4
Oxalsäure $C_2H_2O_4$	19,5	38,7	53,0	52,8
Malonsäure $C_3H_4O_4$	3,2	9,5	24,4	43,9
Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$	0,7	2,1	6,2	16,9
Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$	1,1	3,3	8,3	20,2
Aepfelsäure $C_4H_6O_5$	1,4	4,8	13,9	33,2
Diglykolsäure $C_4H_6O_5$	2,6	8,0	21,2	46,1
Weinsäure $C_4H_6O_6$	2,4	6,9	20,9	45,5
Citronensäure $C_6H_8O_7$	1,7	5,5	14,3	28,8.

Wie man sieht, nähert sich das Leitungsvermögen der Säuren, bei steigender Verdünnung, einem Grenzwerthe. Dieser beträgt etwa 100 für eine einbasische Säure, $\frac{1}{2}$.100 für eine zweibasische und $\frac{1}{3}$.100 für eine dreibasische Säure. In sehr verdünnten Lösungen trifft also die Elektrolyse immer nur ein vertretbares Wasserstoffatom und nicht sämmtliche; die Ionen einer dreibasischen Säure $R.H_3$ sind nicht R und H_3, sondern H und RH_2.

1. **Ameisensäure** $CH_2O_2 = H.CO_2H$. *Vorkommen.* In den (rothen) Ameisen (Formica rufa) frei, in ziemlich koncentrirter Lösung. Durch Destillation der grofsen Waldameisen mit schwachem Weingeist erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lösung freier Ameisensäure in wässerigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier gehen, so ziehen sie rothe Streifen darauf. In den Processionsraupen (WILL, *J.* 1847/48, 546). In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. Im Safte der Brennnesseln (GORUP, *A.* 72, 267) und einiger Früchte. In einigen Mineralwässern: Brückenau (SCHERER, *A.* 99, 275), Weilbach (*J.* 1856, 770). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Holzgeist (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 7; DUMAS, STAS, 35, 137). Die Oxalsäure zerfällt beim raschen Erhitzen in CO_2 und Ameisensäure (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 46, 218). Auch beim Kochen einer wässerigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur wässerigen Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in CO_2 und Ameisensäure zersetzt (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Die gröfste Menge Ameisensäure erhält man beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT,

A. 98, 139). $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$. Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien) (PELOUZE. *A.* 2, 84; GEIGER, *A.* 1, 54). Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *Gilberts Ann.* 71, 107; *A.* 3, 144; C. GMELIN, *P.* 16, 55). Feuchtes Aetzkali absorbirt bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumformiat (BERTHELOT, *A.* 97, 125). $CO + KHO = CHKO_2$. Bei 190—220° wird feuchtes Kohlenoxyd lebhaft von Natronkalk absorbirt unter Bildung von Formiat. Oberhalb 220° findet Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (MERZ, TIBIRIÇA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Durch Reduktion der Kohlensäure: 1. Kalium in Kohlensäure, die durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formiat und Dicarbonat (KOLBE. SCHMITT, *A.* 119, 251). $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$. 2. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine koncentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* 135, 119). $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 + NaOH$. 3. Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heiſse Kalilauge (MALY). 4. Bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches CO_2 geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870, 318). Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten (LIEBIG, *A.* 1, 198). Chloroform giebt mit alkoholischem Kali: Chlorkalium und Kaliumformiat (DUMAS, *Berzel. Jahresb.* 15, 371). Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2, FeS, FeO und zwei schwefelhaltige Körper (LÖW, *B.* 13, 324). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syrupförmiges Glycerin (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505). Lässt die Kohlensäureentwickelung nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schlieſslich im Destillat eine Ameisensäure von 55%. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die überdestillirende Säure einen Gehalt von etwa 75%. Man löst in der erwärmten (75 procentigen) Säure wasserfreie Oxalsäure, gieſst, nach dem Erkalten, von den Krystallen ab und destillirt die flüssige Säure. Eine 99 procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit Natron und Erhitzen des trockenen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *Bl.* 25, 520; 37, 104). Oder: man zerlegt das gut getrocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelbade.

Stechend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0°, schmilzt bei 8,6° (BERTHELOT), 8,43° (PETTERSSON, EKSTRAND, *B.* 13, 1191; vgl. PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 296), 2° (BANNOW, *B.* 9, 4). Siedep.: 21,8° bei 24,84 mm; 24,6° bei 32,58 mm; 27,9° bei 41,4 mm; 30,5° bei 49,66 mm; 37,6° bei 74,54 mm; 100,6° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Dampftension: bei 17,5° — 29,1 mm; bei 40,5° — 85,5; bei 59,7° — 187,8; bei 70,1° — 280,2 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 44). Siedep.: 100,8°; spec. Gew. = 1,2415 bei 0°; Volumen bei t^0 (bei 0° = 1) $= 1 + 0{,}0_392965.t + 0{,}0_69384.t^2 + 0{,}0_845464.t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 59). Spec. Gewicht (gegen Wasser von 4°) = 1,24482 bei 0°; 1,2308 bei 11,4°; 1,2256 bei 15,13°; 1,2201 bei 19,83°; 1,2095 bei 27,83°; 1,2029 bei 32,83° (PETTERSSON). Latente Schmelzwärme für 1 Mol. (in Grammen) bei — 7,45° = 2639 Cal. (P.). Spec. Wärme bei 0—100° = 0,519 (P.). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Starke Säure; treibt Essigsäure aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure wirkt auf die Haut stark ätzend. Eine Säure mit 22,5% Wasser, der Formel $4CH_2O_2.3H_2O$ entsprechend, siedet konstant bei 107,1° (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm entweicht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8% Wasser und dem konstanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 320). Bleibt wässerige Ameisensäure über koncentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37% Wasser $= 2CH_2O_2.3H_2O$ (LORIN).

Ameisensäure mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und Wasserstoff (JAHN, *M.* 1, 679). Koncentrirte Ameisensäure zerfällt beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem ameisensaurem Kalium oder Natrium auf 150—155° in CO $+ H_2O$ (LORIN, *J.* 1876, 515). Bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom ein Additionsprodukt, das aber schon in der Kälte in HBr und CO_2 zerfällt (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 245). Elektrolyse der wässerigen Ameisensäure: BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 181; 28, 122; BUNGE, *Ж.* 12, 415. Natrium- und Kaliumformiat zerfallen beim Erhitzen auf 400° in oxalsaures und kohlensaures Salz. Beim Erhitzen von ameisensaurem Magnesium, Calcium- oder Baryum entsteht nur kohlensaures Salz, aber kein ameisensaures (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1507). Beim Erhitzen von Formiaten mit Wasser, in Röhren, auf 100—175° werden Carbonate oder freie Oxyde gebildet, neben CO, CO_2 und H. Die Salze leicht reduçirbarer Metalle (Cu, Pb, Ag, Hg) entwickeln aber keinen Wasserstoff oder nur sehr wenig (RIBAN, *Bl.* 38, 108). Trockne Destillaton von ameisensaurem Ammoniak (s. dieses). Die Ameisensäure wird leicht zu CO_2 oxydirt und wirkt daher reducirend. Ihre Formel (OH).COH lässt sie als ein Oxy-

aldehyd erscheinen, und demgemäfs ist auch ihr Verhalten. Von Salpetersäure wird die Ameisensäure erst zu Oxalsäure und dann zu CO_2 oxydirt (BALLO, *B.* 17, 9). Auch bei mäfsigem Erhitzen von ameisensaurem Kalium mit überschüssigem Kali entsteht Oxalsäure (PELIGOT, *Gm.* 4, 232). $2CHO_2.K = K_2.C_2O_4 + H_2$. Daneben entweicht reiner Wasserstoff (DUMAS, STAS, *A.* 35, 138). Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit koncentrirter Schwefelsäure entweicht reines Kohlenoxyd. Schüttelt man ihre Lösung mit HgO, so löst sich Letzteres. Beim Erwärmen gesteht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen Quecksilberoxydulsalzes, und dann scheidet sich Quecksilber aus: $2(CHO_2)_2Hg = (CHO_2)_2Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ und $(CHO_2)_2Hg_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$. Silber-, Gold- und Platinlösungen werden, in der Wärme, durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung fällen ameisensaure Alkalien, beim Erwärmen, Kalomel und Quecksilber. Ameisensäure wirkt auf viele organische Verbindungen reducirend ein. Den gesättigten, mehratomigen Alkoholen wird durch Kochen mit Ameisensäure die Gruppe H_2O_2 entzogen (s. S. 82). Einbasische Säuren können in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden durch Glühen ihrer Calciumsalze mit ameisensaurem Kalk (S. 82). Vermittelst Ameisensäure kann an Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe CO_2 angelagert werden (S. 87).

Titriren der Ameisensäure. Man erwärmt die Ameisensäure 1—1½ Stunden lang im Wasserbade mit Natriumacetat und einer normalen Sublimatlösung. Der überschüssige Sublimat wird mit KJ titrirt. Resultate stets um ½% zu niedrig (PORTES, RUYSSEN, *Fr.* 16, 250).

Die Salze der Ameisensäure (Formiate) sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 323; — Krystallmessungen von HEUSSER, *J.* 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, HAUER, *J.* 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, *B.* 12, 1399; SCHRÖDER, *B.* 14, 21. — Bildungs- und Lösungswärme der Formiate: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 80. — Brechungsvermögen der Formiate: GLADSTONE, *J.* 1868, 119; KANONNIKOW, *Ж.* 16, 124.

$NH_4.CHO_2$. Monokline Krystalle (GRAILICH, *J.* 1858, 281). Spec. Gew. = 1,269 (SCH.). Schmilzt bei 100° unter Ammoniakverlust (S., G.). Zerfällt bei raschem Erhitzen auf 180° fast völlig in Formamid und Wasser. Gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, *B.* 12, 973). — $Li.\bar{A} + H_2O$ (S., G.; RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). Spec. Gew. = 1,435—1,479 (SCH.). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt auch wasserfrei in bei 200° schmelzenden monoklinen (FOCK, *J.* 1882, 814) Säulen (S., G.). Spec. Gew. = 1,919 (SCH.). Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat. $2CHO_2.Na = H_2 + Na_2C_2O_4$; — $Na.CHO_2.CH_2O_2$ (BINEAU, J. 1847/48, 547). Existirt nicht (HEINTZ, *J.* 1856, 484). — $K.\bar{A}$. Zerfließliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150° (S., G.). Spec. Gew. = 1,908 (SCH.). — Ein saures Salz $K\bar{A}.CH_2O_2$ (BINEAU) existirt nicht (HEINTZ). — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Prismen und Oktaëder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol (S., G.). — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 2,015 (SCH.). Löslich in 8—10 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Holzgeist. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1850, 393). Hemiëdrie derselben: HEUSSER, GERNEZ, *J.* 1868, 1. Spec. Gew. = 2,25 und wasserfrei = 2,667 (SCH.). — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 3,212 (SCH.). Löslich in 4—5 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol (S., G.); — $NO_3.Ba.CHO_2 + 2H_2O$ (INGENHOES, *B.* 12, 1680); — Alkoholat $Ba(CHO_2)_2.2C_2H_6O$ (?). Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *A.* 147, 124). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (H.); spec. Gew. = 2,1575 bei 21,3° (CLARKE); 2,205 und entwässert = 2,368 (SCH.). — $(Ba^1/_2, Zn^1/_2).\bar{A}_2 + 2H_2O$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $2Ba.\bar{A}_2 + Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 184). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); — $Ba.\bar{A}_2 + Cd.\bar{A}_2$ (wasserfrei?). Rhombische Krystalle (HANDL). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). Krystallisirt mit 1½ H_2O monoklin (BRIO, *J.* 1866, 299). — $Hg_2.(CHO_2)_2$. Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. Wasser von 17°; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser. $Hg_2(CHO_2)_2 = Hg_2 + CH_2O_2 + CO_2$ (GÖBEL, *Berz. Jahresb.* 13, 140; vgl. LIEBIG, *A.* 3, 207). — $Yb_2.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1878, 261). — $Tl.\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Dp.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver, löslich in 2—3 Thln. Wasser (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende rhombische Säulen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17; SCHRÖDER). Löslich in 63 Thln. Wasser bei 16° und in 5½ Thln. bei 100° (BARFOED, *Z.* 1870, 272). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Bleiacetat). Die wässerige Lösung verliert beim Kochen Ameisensäure. Das trockne Salz zersetzt sich bei 190°: $Pb(CHO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$ (HEINTZ, *J.* 1856, 558). — Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische Salze: $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Prismen; löslich in 58,5 Thln. kaltem Wasser; — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$. Feine Nadeln;

löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch; — $Pb.\bar{A}_2.3PbO$. Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. — $3Pb.\bar{A}_2 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). — $Th.\bar{A}_4 + 4H_2O$. Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,953 und wasserfrei = 2,205 (SCH.). — $(Ba, Mn)\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monoklin (HEUSSER). — $Fe.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüne Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). — $Fe.\bar{A}_3$ (bei 40°). Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxyds ein (LUDWIG, *J.* 1861, 433). Hält $\frac{1}{2}H_2O$ und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fällt das Salz $Fe_2(CHO_2)(HO)_5$ nieder. — $Fe(CHO_2)_3(NO_3)(HO)_2 + 3H_2O$; — $Fe_2(CHO_2)_4Cl_2 + 3H_2O$ (SCHEURER). — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 1505). — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1547 bei 20,2° (STALLO). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,831 (SCH.). — $Cu(CHO_2)_2 + 2Cu(OH)_2$. Blassgrünes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Kochen einer wässerigen Lösung des neutralen Formiates (RIBAN, *Bl.* 38, 112). — $2Sr.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle (ZEPHAROVICH). — $(Sr, Cu)\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HEUSSER). Spec. Gew. = 2,133 und entwässert 2,612 (SCH). — $2Ba.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Trikline Tafeln (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 182). Spec. Gew. = 2,747 (SCH.). — Das Silbersalz wird durch Fällen eines Alkalisalzes mit $Ag.NO_3$ als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser völlig zersetzt. $2AgCHO_2 = Ag_2 + CO_2 + CH_2O_2$ (Unterschied von Essigsäure).

Ameisensäureester. 1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_2H_4O_2 = CHO_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (MABERY, *Am.* 5, 259). — *Darstellung.* Man lässt zu 100 Thln. Calciumformiat allmählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fliefsen. Das Ueberdestillirte wird zurückgegossen, digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes Gemenge von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — Holzgeist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt.

Flüssig; Siedep.: 30,4° bei 712 mm (V.); 31,6—32,4 bei 764,8 mm; 32,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V.); = 0,9797 bei 15° (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 9, 1928). Spec. Gew. = 0,99839 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Spec. Gew. = 0,9566 bei 32,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 238,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 204). Durch trocknes Chlor entsteht zunächst bei 100° siedender Ameisensäurechlormethylester $CHO_2.CH_2Cl$ (HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylformiat $C_2Cl_4O_2$, eine bei 180—185° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,724 bei 10° (CAHOURS, *A.* 64, 315). Durch eine auf 340—350° erhitzte Röhre geleitet, geht der Perchlorester in das isomere Chlorkohlenoxyd über; mit Alkohol bildet er Chlorameisensäureester: $C_2Cl_4O_2 + 2C_2H_6O = 2CClO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

Aethylester $C_3H_6O_2 = CHO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 6 Thln. Alkohol (90 %), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (LIEBIG). — Man destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absolutem Alkohol mit entwässerter Oxalsäure bereitet) mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und Alkohol werden am Rückflufskühler erhitzt und dann destillirt (LORIN, *Bl.* 5, 12). — Technische Darstellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85 % Gehalt) gemischt und mit einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist (85 %) übergossen (STINDE, *D.* 181, 402).

Flüssig; nach Pfirsichkernen riechend. Siedep.: 54,4° (bei 760 mm); spec. Gew. = 0,93757 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëffient: ELSÄSSER, *A.* 218, 315. Siedep.: 53,4—53,6° bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,87305 bei 53,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,528$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 75). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 388,0 Cal. (BERTHELOT, OGIER). Löst sich in 9 Thln. Wasser bei 18°.

Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Aether in Kohlenoxyd und Alkohol: $CHO_2.C_2H_5 = CO + C_2H_6O$ (GEUTHER, *Z.* 1868, 655). Beim Einleiten von Chlorgas in Ameisensäureäthylester entsteht Ameisensäuredichloräthylester $CHO_2.C_2H_3Cl_2$, eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. = 1,261 bei 16°, welche durch Kalilauge in KCl, essigsaures und ameisensaures Kali gespalten wird (MALAGUTI, *A.* 32, 39). Durch anhaltendes Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat $C_3Cl_6O_2 = CClO_2.CCl_2.CCl_3$ identisch mit Perchlormethylacetat $CCl_3.CO_2.CCl_3$. Dies ist eine bei 200° unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei 18°. Zerfällt mit Wasser in Trichloressigsäure, CO_2 und HCl; mit Alkohol in Chlorameisen- und Trichloressigsäureäthylester. Durch eine glühende Röhre geleitet,

zerfällt der Perchlorester in Chlorkohlenoxyd und Trichloracetylchlorid: $CClO_2.CCl_2.CCl_3 = CO.Cl_2 + CCl_3.COCl$ (CLOËZ, *A.* 60, 259).

Propylester $C_4H_8O_2 = CHO_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 81° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,91838 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 319. Siedep.: 82,5—83° bei 763,4 mm; spec. Gew. = 0,8075 bei 82,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332; vgl. PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; 163, 271). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,486$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 75). Löst sich bei 22° in 46 Thln. Wasser (TRAUBE, *B.* 17, 2304).

2. Isopropylester. Siedep.: 68—71° bei 750,9 mm.; spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 685.

Butylester $C_5H_{10}O_2 = CHO_2.C_4H_9$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 104—105° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 0,9058 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL.

2. Isobutylester. Siedep.: 97,9° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,88543 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 324; vgl. PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 281. Siedep.: 98—99° bei 759,8 mm. Spec. Gew. = 0,7784 bei 98°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,149$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Löst sich bei 22° in 99 Thln. Wasser (TRAUBE, *B.* 17, 2304).

Isoamylester $C_6H_{12}O_2 = CHO_2.C_5H_{11}$. *Darstellung.* Aus Glycerin, Oxalsäure und Fuselöl (LORIN). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 123,3° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,894378 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 329. Siedep.: 123,5—124,3° bei 759,9 mm; spec. Gew. = 0,7554 bei 123,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,064$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Löst sich bei 22° in 325 Thln. Wasser (J. TRAUBE, *B.* 17, 2304).

Normalhexylester $C_7H_{14}O_2 = CHO_2.C_6H_{13}$. Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146°; spec. Gew. = 0,8495 bei 17° (FRENTZEL, *B.* 16, 745).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Alkylester $C_4H_6O_2 = CHO_2.C_3H_5$. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge zu stark erhitzt wird (TOLLENS, *Z.* 1866, 518; 1868, 441). — Siedep.: 82—83°; spec. Gew. = 0,9322 bei 17,5°. Riecht scharf senfartig.

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenglykolester (Aethylendiformin) $C_4H_6O_4 = C_2H_4(CHO_2)_2$. *Bildung.* Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst koncentrirter Ameisensäure (HENNINGER, *B.* 7, 263). Auch aus Oxalsäure und Glykol (LORIN, *Bl.* 22, 104). — Siedep.: 174°. Zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 220—240° in CO_2, CO, H_2O, C_2H_4.

Butinmonoformiat $C_5H_8O_3 = OH.C_4H_6.CHO_2$. *Bildung.* Aus Butinglykol $C_4H_8O_2$ (HENNINGER, *B.* 5, 1059). — Siedep.: 190°.

Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren. Beim Erhitzen von überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf 200° entsteht vorzugsweise ein einfach-saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf 240—250° bildet sich der neutrale (dreifach-saure) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind schwer zu erhalten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf 200°. Zuweilen gelingt es auch, durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf 200° zweifach-saure Ester darzustellen. Das Produkt enthält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure. Man erhitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt 1/4 Stunde lang auf 100°. Durch Auskochen mit Aether wird nun blos der gebildete Ester ausgezogen (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säurechloriden entstehen gemischte salzsaure Ester. $C_3H_8O_3 + C_2H_3OCl = C_3H_5(OH)(C_2H_3O_2)Cl + H_2O$.

Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd, werden die Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei 220°. Ammoniak spaltet die Ester in Säureamid und Glycerin. Koncentrirte Salzsäure wirkt sehr leicht bei 100° ein. Die gleiche Zerlegung bewirkt konc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich weiter auf die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Ester mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und Säure ein (ROCHLEDER, *A.* 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind unzersetzt flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akroleïn und andere Zersetzungsprodukte.

Monoformin $C_4H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190° (TOLLENS, HENNINGER, *Bl.* 11, 395). Man zieht das gebildete Monoformin mit Aether aus. Entsteht auch bei der Einwirkung von Monochlorhydrin auf Natriumformiat bei 160° (ROMBURGH, *R.* 1, 186). — Siedet im Vakuum bei 165°. Zerfällt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Verhalten von Dichlorhydrin, Trichlorhydrin und Epichlorhydrin gegen Alkaliformiate: ROMBURGH.

Diformin $C_5H_8O_5 = C_3H_5(OH)(CHO_2)_2$. *Bildung.* Ist der Hauptbestandtheil im Rückstande von der Darstellung der Ameisensäure (durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 140°) (ROMBURGH, *J.* 1881, 508). Man zieht das Diformin durch Aether aus und reinigt es durch Destillation im Vakuum.

Flüssig. Siedep.: 163—166° bei 20—30 mm. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Spec. Gew. = 1,304 bei 15°. Wird von Wasser in Glycerin und Ameisensäure gespalten. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Wasser und Allylformiat. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Glycerin auf 220° entweicht CO, anfangs neben CO_2 und es destillirt Allylalkohol über. Beim Erhitzen mit Oxalsäure werden CO_2 und Ameisensäure gebildet.

Mannitdiformiat $C_8H_{14}O_8 = C_6H_{12}O_4(CHO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit krystallisirter Oxalsäure auf 110° (KNOP, *A.* 74, 348).

Fest. Ziemlich leicht löslich in Alkohol von 90%. Die alkoholische Lösung zerfällt allmählich in Ameisensäure und Mannit; diese Zerlegung erfolgt rascher durch Alkalien.

Isomanniddiformiat $C_8H_{10}O_6 = C_6H_8O_2(OCHO)_2$. *Bildung.* Bei achtstündigem Kochen von (1 Thl.) Isomannid mit (3 Thln.) Ameisensäure (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 124). Das Produkt wird im Vakuum destillirt. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 115°; Siedep.: 166° bei 18 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO und Isomannid. Ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heißem Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

2. Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In einigen Pflanzensäften. In kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweiß); in den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Alkohol. Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker ... — Holzessig). Bei der Oxydation sauerstoffreicher, organischer Verbindungen (Kohlenhydrate ...) durch HNO_3, CrO_3 u. s. w. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Aepfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit Aetzkali. Bei der Zerlegung von Methylcyanid durch Kali (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 298). Aus Natriummethyl und CO_2 (WANKLYN, *A.* 111, 234). $CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na$. Beim Ueberleiten von CO über Natriummethylat bei 160° (FRÖLICH, *A.* 202, 294). $CH_3ONa + CO = Na.C_2H_3O_2$. Beim Erhitzen von Acetylenchlorid mit alkoholischem Kali auf 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683). $C_2H_2Cl_2 + 3KOH = C_2H_3KO_2 + KCl + H_2O$. Bei der Oxydation von Acetylen mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, *Bl.* 14, 113): $C_2H_2 + O + H_2O = C_2H_4O_2$. — *Darstellung.* Fast alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch Destillation des Holzes gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. Bei hoher Alkoholsteuer (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man verwendet gereinigten Holzessig.

Holzessig (VÖLCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wässerige Flüssigkeit wird vom Theer abgegossen und destillirt. Das Destillat sättigt man mit Kalk und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk wird eingedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit Schwefelsäure (oder auch mit Salzsäure) destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natriumacetat mit Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weißbuche liefern am meisten (6,1—6,3%), Tanne, Fichte, Föhre am wenigsten (2,4—2,8%) Essigsäure. Laubhölzer liefern mehr Essigsäure als Nadelhölzer und zwar giebt Stammholz mehr Säure als Astholz und das Holz wieder mehr Säure als die Rinde. Bei schneller Zersetzung des Holzes vermindert sich die Ausbeute an Säure sehr beträchtlich (SENFF, *B.* 18, 65). Dem rohen Holzessig ist sehr wenig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu Capronsäure) in stets abnehmender Quantität beigemengt. Bindet man den Essig an Natron, so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück (BARRÉ, *Z.* 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise aus Holzessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei Crotonsäuren und eine Säure $C_5H_8O_2$ isolirt.

Weinessig. Schnellessigfabrikation. Der Alkohol kann vermittelst Platinmohr zu Essigsäure oxydirt werden. DÖBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols durch Gährung an der Luft, in Gegenwart eines Pilzes (Mycoderma aceti) ausgeführt. Während reiner wässeriger Alkohol an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssigkeiten wie Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da erfolgen, wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwickelung günstigen Boden finden. Dort entwickeln sie sich, und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 726; 1862, 475). Zur Entwickelung des Mycoderma bedarf es einiger Phosphate (von Kali und Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, so ist kein Wachsthum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die Gährung

erfolgt nur an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycoderma-Schicht untergetaucht — was zuweilen durch die Essigälchen (Anguilla aceti) geschieht — so verliert der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. Die untergetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal verlaufende Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. Fehlt es an Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20—35°) fördert die Essiggährung, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tödtet den Pilz und vernichtet alle Gährung.

Bei der Weinessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und dann Wein gegossen. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft streicht. Es dauert etwa acht Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt des Weines an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmackes des Weinessigs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsäften gewonnene Essig. Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stickstoffhaltigen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in den Fässern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat PASTEUR das Verfahren der Weinessigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und Wein eine Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol) zufügt.

Die Essiggährung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüssigkeit (Branntwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchenholzspänen gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Alkohol kommt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden mehr Stützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt, den Alkohol drei- bis viermal durchtropfen zu lassen, um ihn völlig zu säuern (Schnellessigfabrikation). Durch die lebhafte Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38—42°, und man erleidet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Die völlig wasserfreie Essigsäure — Eisessig — erstarrt bei +16,75° (RÜDORFF, *B.* 3, 390); 16,55° (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 296); 17,5° (SONSTADT, *J.* 1878, 34), und siedet bei 118,1° (kor.) (LINNEMANN, *A.* 160, 214). Kritische Temperatur: 321,5° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Dampftension der Essigsäure: LANDOLT, *A. Spl.* 6, 157. — Spec. Wärme der Essigsäuredämpfe: BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 30, 400. — Siedepunkt der wässerigen Essigsäure: ROSCOE, *A.* 125, 325. Spec. Gew. = 1,0701 bei 0°. Volumen bei t° (bei 0° = 1) = 1 + 0,0010347 . t — $0,0_7 9709$. t^2 + $0,0_7 10873$. t^3 (ZANDER, *A.* 224, 61). Spec. Gew. = 1,05533 bei 15° (OUDEMANS), 1,0514 bei 20° (LANDOLT, *J.* 1862, 24); 1,08005 bei 0° (KOPP, *J.* 1847/48, 67); 1,0635 bei 10° (DELFFS, *J.* 1854, 26); 1,0607 bei 15°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 1,0576 bei 12,79°; 1,0543 bei 15,97°; 1,0503 bei 19,03° (PETTERSSON). Latente Schmelzwärme für 1 Mol. bei 1,5°—4,2° = 2619 Cal. (P.) Spec. Wärme bei 0—100° = 0,497 (P.). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 679.

Der Dampf der Essigsäure ist ätzend sauer und brennbar. Essigsäure zieht aus der Luft Wasser an. Hierbei tritt bis zu einem bestimmten Punkte Kontraktion und damit Erhöhung des spec. Gewichtes ein. Das Maximum der Dichte liegt bei 0° zwischen 80 bis 82%, bei 15° zwischen 77—80%, und bei 40° zwischen 75—77% Essigsäure, also etwa der Formel $C_2H_4O_2.H_2O = CH_3.C(OH)_3$ entsprechend (= 77% Essigsäure). Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure lässt sich demnach nur dann vermittelst des Aräometers bestimmen, wenn die Stärke derselben annähernd bekannt ist.

Essigsäure, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von CO, CO_2, C_2H_4, C_3H_6, Isobutylen und wenig Methan (LEBEL, GREENE, *Am.* 2, 26). Essigsäure bei 300—350° über Zinkstaub geleitet, liefert Wasserstoff, Aceton, CO und etwas Propylen. Aehnlich verhält sich Essigäther, nur wird daneben noch Aethylen gebildet (JAHN, *M.* 1, 683). Bei der (heftigen) Einwirkung von Chlor auf Silberacetat entsteht Acetylchlorid, wahrscheinlich durch Zersetzung von vorher gebildeten Essigsäureanhydrid (KRUTWIG, *J.* 1882, 816). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen ungesättigte Säuren, z. B. mit Oenanthol $C_7H_{14}O$ — die Säure $C_9H_{16}O_2$, mit Benzaldehyd C_7H_6O — Zimmtsäure $C_9H_8O_2$.

Reaktionen der Essigsäure. Man kann die Essigsäure bereits an ihrem Geruche erkennen. — Versetzt man ein trockenes Acetat mit Weingeist und Schwefelsäure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigäthers auf. — Eisenchlorid bewirkt in der Lösung eines Alkaliacetats eine blutrothe Färbung. — Koncentrirte Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — Arsenigsäureanhydrid mit trockenem Kaliumacetat geglüht, entwickelt durchdringenden Kakodylgeruch.

Specifisches Gewicht der wässerigen Essigsäure.

Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Volumproc.	Spec. Gew. bei 15°.
5	1,0067	55	1,0653	1	1,001
10	1,0142	60	1,0685	3	1,004
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0075
20	1,0284	70	1,0733	10	1,0155
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0275
30	1,0412	80	1,0748	30	1,041
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0515
40	1,0523	90	1,0713	50	1,060
45	1,0571	95	1,0660	60	1,067
50	1,0615	100	1,0553	70	1,070
—	—	—	—	80	1,073
—	—	—	—	90	1,073
—	—	—	—	100	1,0635

(OUDEMANS, *Z.* 1866, 750.) (DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 94.)

Quantitative Bestimmung. Freie Essigsäure titrirt man mit Natron (oder Ammoniak) und Curcumatinktur (oder Lackmus), oder Methylanilinviolett (WITZ, *Fr.* 15, 108). CURTMAN (Privatmitth.) zieht es vor, mit Normalkali, unter Zusatz von Phenolphtaleïn, zu titriren. Bei einer wässerigen Essigsäure genügt es, den Erstarrungspunkt zu bestimmen (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAUX, *J.* 1873, 24).

Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproc. Wasssr.	Erstarrungs-temp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs-temp.
0,5	+ 15,65°	13,04	— 0,2°	49,4	— 19,8°
1,00	14,8°	17,35	5,1°	61,7	14,5°
2,91	11,95°	19,35	7,4°	76,23	8,2°
4,76	9,4°	23,52	11,7°	79,22	7,2°
6,54	7,1°	33,56	20,5°	81,89	6,3°
9,91	3,6°	38,14	24,0°	83,79	5,4°
		44,50	22,3°		

Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich beim Abkühlen reines Eis aus. Aus einer Säure, die 21 % Wasser enthält, wird bei 0° reine Essigsäure abgeschieden (SONSTADT, *J.* 1878, 34). Essigsaure Salze (essigsauren Kalk) destillirt man mit Phosphorsäure und titrirt das Destillat mit Natron (FRESENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt mit Normaloxalsäure, titrirt das Filtrat mit Natron und bestimmt die überschüssige Oxalsäure des Filtrates durch Fällen mit Kalk (FRESENIUS, *Fr.* 13, 159).

Additionsprodukte der Essigsäure. $2C_2H_4O_2.HBr$ (?). Eisessig absorbirt eine dieser Formel entsprechende Menge Bromwasserstoffgas. Beim Hindurchleiten trockener Luft entweichen $^2/_3$ des aufgenommenen Bromwasserstoffes (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 734).

$(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HBr$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in, mit Bromwasserstoffgas gesättigte, Essigsäure (STEINER, *B.* 7, 184; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 244). Aus Essigsäure und Brom bei Gegenwart von wenig (10 Tropfen) Schwefelkohlenstoff (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 10, 2102). — Morgenrothe, strahlige Krystalle. Schmelzp.: 39—40°. Riecht stechend und die Augen zu Thränen reizend. Aeufserst hygroskopisch und zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in CS_2. Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung von HBr und Bromessigsäure.

Vielleicht existiren mehrere Verbindungen von Essigsäure mit HBr und Brom. Jedenfalls ist obige Verbindung die beständigere (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 727).

$(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HCl$ (?). Morgenrothe Nadeln oder Prismen; sehr unbeständig (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 732).

Alle essigsauren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich. Erhitzt man sie mit Wasser in höherer Temperatur, so zerfallen sie meist theilweise in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *J.* 1881, 668). Sie sind aber, in dieser Hinsicht, viel beständiger als die ameisensauren Salze. Verhalten der Acetate gegen absoluten Alkohol: KRAUT, *A.* 157, 323. —

Die essigsauren Alkalien entwickeln, bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösung, Wasserstoff an dem einen, Kohlensäure und Aethan am anderen Pole. Mit Natronkalk geglüht, geben sie Sumpfgas. Verhalten eines Gemisches von Natriumacetat und Natriumalkoholaten gegen CO s. S. 370.

Salze: RAMMELSBERG, *J.* 1853, 436; SCHABUS, *J.* 1854, 433. Spec. Gewicht der Salze: SCHRÖDER, *B.* 14, 1607. — Brechungsvermögen der Salze: KANONNIKOW, *Ж.* 16, 124.

$NH_4.C_2H_3O_2$. *Darstellung*: BERTHELOT, *Bl.* 22, 440; SMIT, *Bl.* 24, 539. Dicke Nadeln, äufserst löslich in Wasser (BERTHELOT). Wird zuweilen, in der Kälte, in grofsen, klaren, rhombischen Tafeln erhalten (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 296; vgl. SMIT). Schmilzt bei 89° (KRAUT, *J.* 1863, 321). Verliert beim Erhitzen erst Ammoniak und liefert dann ein aus Acetamid und Ammoniumdiacetat bestehendes Destillat (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure in saures Salz $NH_4.C_2H_3O_2.C_2H_4O_2$ über (KRAUT). Die wässerige Lösung des neutralen Salzes wird in der Medicin benutzt (Spiritus Mindereri). Dissociation des Ammoniumacetates: DIBBITS, *J.* 1872, 28; LEEDS, *J.* 1874, 100. — $2NH_4.C_2H_3O_2.3C_2H_4O_2 + H_2O$. Lange flache Nadeln (BERTHELOT, *Bl.* 24, 107). — $NH_4.C_2H_3O_2 + 3NH_3$. Rhombische Tafeln. Schmilzt bei —18° (TROOST, *Bl.* 38, 184); — $NH_4.C_2H_3O_2 + 6NH_3$. Rhombische Tafeln. Schmilzt bei —32° (TROOST). — $NH_3O.C_2H_4O_2$. Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 87—88° (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 231). — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHABUS). Hält $1H_2O$ (RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). — $Li.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 99° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 517). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in bei 89° schmelzenden Tafeln (L.). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Monokline Säulen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 763). Spec. Gew. = 1,40 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,420 (BUIGNET, 1861, 15); = 1,453 (SCHRÖDER) und für das entwässerte Salz = 1,5285 (SCH.). Löslich in 3,9 Thln. Wasser bei 6°; in 2,4 Thln. bei 37°; in 1,7 Thl. bei 48° (OSANN). Temperaturerniedrigung beim Lösen in Wasser: RÜDORFF, *J.* 1869, 57. Gefrierpunkt der Lösungen: RÜDORFF, *J.* 1871, 35. Siedepunkt der wässerigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 36. — Es lösen bei 18° 100 Thle. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,9851) 35,9 Thle.; — (0,9528) — 23,5 Thle.; — (0,9088) — 14,6 Thle.; — (0,8322) — 2,1 Thle. krystallisirten Salzes. Die Löslichkeit hängt also vom Wassergehalt des Alkohols ab und ist für absoluten Alkohol = 0 (GERARDIN, *J.* 1865, 67). Schmelzp.: 58°; Siedep.: 123° (JEANNEL, *J.* 1866, 303); Schmelzp.: 59°; Siedep.: 120° (ZETTNOW, *J.* 1871, 548). — Physikalische Eigenschaften des Natriumacetates: JEANNEL, *J.* 1866, 303. Wärmeentwicklung beim Lösen des Salzes: THOMSEN, *B.* 6, 712. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, *J.* 1874, 94. Uebersättigte Lösungen des Natriumacetates: REISCHAUER, *A.* 115, 116; BÖTTGER, *J.* 1867, 391; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41. Tension der wässerigen Lösungen: BABO, *J.* 1847/48, 94. Beim Schimmeln von Natriumacetatlösungen wird Alkohol gebildet (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 438). Ein Gemisch gleicher Theile Natriumacetat und Kalisalpeter explodirt heftig beim Erhitzen. Aus Natriumacetat, Schwefel und Salpeter kann ein wirksames Schiefspulver hergestellt werden (VIOLETTE, *J.* 1871, 1028). Bei anhaltendem Einleiten von CO_2 in eine gesättigte, wässerige Natriumacetatlösung wird Essigsäure ausgetrieben und $NaHCO_3$ gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Spec. Gew. der wässerigen Natriumacetatlösung (FRANZ, *J.* 1872, 51). (Bei 17,5°/4°).

Gehalt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.	Gehalt an $NaC_2H_3O_2$.	Spec. Gew.
5 %	1,0292	20 %	1,1074
10 %	1,0538	25 %	1,1374
15 %	1,0802	30 %	1,1706

Gesättigte Lösung — 1,1842.

Saure Natriumacetate: $Na.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Tesserale Krystalle (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; 30, 175). — $Na.\bar{A} + 2C_2H_4O_2$. Lange Nadeln (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). Hält $1H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; HAUSHOFER, *J.* 1880, 764). — VILLIERS (*Bl.* 30, 153) beschreibt noch drei andere Salze: $5Na.\bar{A} + 4C_2H_4O_2 + 6H_2O$. — $4Na.\bar{A} + C_2H_4O_2 + 11H_2O$ und $5Na.\bar{A} + 2C_2H_4O_2 + 13H_2O$.

Doppelsalze mit Natriumformiat $NaCHO_2.2CH_2O_2 + NaC_2H_3O_2.2C_2H_4O_2$ (LESCOEUR, *Bl.* 23, 260). — $Na.CHO_2 + NaC_2H_3O_2 + 2H_2O$ (FITZ, *B.* 13, 1315).

$K.C_2H_3O_2$. Zerfliefslich; krystallisirt schwer. Löslich in 0,531 Wasser bei 2°; in 0,437 Thln. bei 13,9°; in 0,203 Thln. bei 62° (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. Salz 0,125 Thle. Wasser und siedet bei 169° (BERZELIUS). Siedepunkt

der wässerigen Lösungen: LEGRAND, A. 17, 37. Löslich in 3 Thln. kaltem und in 2 Thln. heifsem, absolutem Alkohol (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von 97—100 %) wird durch CO_2 viel K_2CO_3 gefällt, indem gleichzeitig Essigäther entsteht (PELOUZE, A. 5, 265). Bei der Elektrolyse einer konzentrirten wässerigen Lösung von Kaliumacetat werden am + Pol Aethan, Aethylen C_2H_4 und die Aethylester der Ameisen-, Essig und Kohlensäure abgeschieden (KOLBE, KEMPE, J. pr. [2] 4, 46). — $K.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Prismen. Schmelzp.: 148°. Kommt bei 200° ins Kochen und zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure (Darstellung von reinem Eisessig [MELSENS, A. 52, 274]). — $K.\bar{A} + 2C_2H_4O_2$. Zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: 112°. Zersetzt sich bei 170°. Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, Bl. 22, 156). — $Rb.C_2H_3O_2$. Blättchen (GRANDEAU, J. 1863, 184).

$Mg(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (HAUER, J. 1855, 501). Spec. Gew. = 1,454 und entwässert = 1,420 (SCHRÖDER). — Basisches Magnesiumacetat, erhalten durch Auflösen von MgO in Magnesiumacetat, reagirt stark alkalisch und wirkt stark antiseptisch („Sinodor") (KUBEL, B. 15, 685). — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, Ж. 12, 134). Leicht löslich in Wasser. Wird daraus durch Alkohol als Gallerte gefällt, die nach 24 Stunden krystallinisch wird (VOGEL, J. 1860, 309). Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, A. 110, 303.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5° (FRANZ, J. pr. [2] 5, 296).

Proc. an $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.
5	1,0330	—	1,0436
10	1,0492	—	1,0758
15	1,0666	—	1,1120
20	1,0874	—	1,1522
25	1,1130	—	1,1952
30	1,1426	—	1,2402
35	—	—	1,2954
40	—	—	1,3558

$Cl.Ca.C_2H_3O_2 + 5H_2O$ (FRITZSCHE, P. 28, 123). Krystallisirt monoklin (HANDL, J. 1861, 438). — $Ca.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$ (VILLIERS, Bl. 30, 175). — $Sr(C_2H_3O_2)_2$. Krystallisirt bei 15° mit $^1/_2H_2O$ und bei grofser Kälte mit $4H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,099 (SCHRÖDER). — $NO_3.Sr.C_2H_3O_2 + 1^1/_2H_2O$ (HAUER, J. 1858, 281). Krystallisirt triklin (ZEPHAROVICH, J. 1860, 309). — $Sr.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $3Sr.\bar{A}_2 + 4C_2H_4O_2 + 6H_2O$; — $2Sr.\bar{A}_2 + 3C_2H_4O_2 + 1^1/_2H_2O$ (VILLIERS, Bl. 30, 176). — $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Platte Säulen (MITSCHERLICH); trikline Krystalle (FITZ, B. 13, 1316; SHADWELL, J. 1881, 668). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, J. 1860, 17); 2,021 und wasserfrei = 2,468 (SCHRÖDER). Krystallisirt bei 0° mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Spec. Gew. der wässerigen Lösungen (s. oben). Dissociation der Lösungen: DIBBITS, J. 1872, 28. Lösungswärme: THOMSEN, J. 1873, 67, 68; BERTHELOT, J. 1873, 77. — $NO_3.Ba.C_2H_3O_2 + 4H_2O$ (LUCIUS, A. 103, 113). — $Ba.\bar{A}_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, Bl. 30, 177). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Blättchen (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,718 (BOEDECKER); = 1,735 und entwässert = 1,840 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, J. 1874, 95. Schmilzt (wasserhaltig) bei 235—237° und wasserfrei bei 241—242°. Sublimirt in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMONT, B. 12, 11). Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, A. 34, 220. Das wasserfreie Salz lässt sich in Krystallen erhalten, wenn man das bei 150° entwässerte Salz mit 8 bis 10 Thln. Eisessig 1 Stunde lang kocht (PETER, ROCHEFONTAINE, Bl. 42, 574). Aus der wässerigen Lösung wird durch H_2S alles Zink gefällt (Trennung des Zinks vom Eisen, Mangan u. s. w.). Wird in der Medicin benutzt. — $Zn.\bar{A}_2 + NH_3 + H_2O$ (LUTSCHAK, B. 5, 30). — $Cd.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HAUER, J. 1855, 502; HANDL, J. 1859, 325). Spec. Gew. = 2,009 und entwässert = 2,341 (SCHRÖDER). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Schuppen (LEFORT, A. 56, 247). Löslich in 133 Thln. Wasser von 12—15° (GAROT). Entwickelt bei 250—300° Essigsäure und Aceton (HEINTZ, J. 1856, 485). — $Hg.\bar{A}_2$. Tafeln. Spec. Gew. = 3,286 (CLARKE). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 10° (GAROT); in 2,75 Thln. bei 19°; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich unter theilweiser Zersetzung in 17,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). Bildungswärme: BERTHELOT,

A. ch. [5] 29, 352. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung der Salze $Hg(C_2H_3O_2)_2.HgO$ (orangefarbene Körner) und $Hg(C_2H_3O_2)_2.2HgO$ (BERTHELOT). — $Hg.\bar{A}_2 + 2NH_3 + H_2O$. Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). — $Hg.\bar{A}_2.HgS$. Weifses, krystallinisches Pulver. Giebt beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) ein amorphes, orangefarbenes Pulver $Hg.\bar{A}_2 + 2HgS + Hg(NH_2)_2$ (PALM, *J.* 1862, 220).

Das neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ist nur in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet. (Diese Lösung wird auch zur Darstellung wasserdichter Zeuge benutzt.) Wird eine Lösung des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 4H_2O$. Bei längerem Stehen dieser Lösung, in der Kälte, fällt ein unlösliches Salz: $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 5H_2O$, und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 2H_2O$ nieder (CRUM, *A.* 89, 156). Eine Lösung von Aluminiumacetat, die frei von Alkaliacetat ist, trübt sich, selbst bei längerem Kochen, nicht. Erst beim Abdampfen fällt basisches Salz nieder (REINITZER, *M.* 3, 259). In Gegenwart von Alkaliacetat wird aber, beim Kochen, alle Thonerde gefällt. — Durch längeres Stehen einer Lösung von Aluminiumacetat (von 8—9° BAUMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Niederschlag $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 6H_2O$, der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren löste. — $Eb.\bar{A}_3 + 4H_2O$ (THOMSEN, *B.* 6, 712. Fällt, bei Siedehitze, wasserfrei aus (CLÈVE, *J.* 1880, 305). — $Tl.\bar{A}_2$. Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit $1^1/_2H_2O$ in rhombischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit $^1/_2H_2O$ (CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $Tl.\bar{A} + C_2H_4O_2$. Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 516). — $Dp.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $La.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanacetat wird durch Jod intensiv blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

$Ce.\bar{A}_3 + 1^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ce_3(C_2H_3O_2)_2O_3(OH)$ (ERK, *J.* 1870, 324). — $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$. Bleizucker, Saccharum Saturni. *Darstellung.* Wird am vortheilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte Säure benutzt worden, so genügt es, der genügend koncentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, 738). Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, des Verlustes an Säure wegen, weniger vortheilhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,496 (BUIGNET, *J.* 1861, 15); = 2,540 und entwässert = 3,251 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15—16 Thln. Alkohol (von 80%) bei 19° (PLÖCHL, *B.* 13, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krystallwasser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). Eine bei 15° gesättigte, wässerige Lösung hält im Liter 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236 673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 14° (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

% krystall. Salz	Spec. Gew.	% krystall. Salz	Spec. Gew.
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

Lösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28.

Bleizucker schmilzt bei 75°. Verliert im Vakuum über Vitriolöl alles Krystallwasser. Aus einer wässerigen Bleizuckerlösung wird durch CO_2 um so mehr $PbCO_3$ gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat (BISCHOF, *A.* 20, 177). Aus koncentrirter, wässeriger Bleizuckerlösung wird durch NH_3 allmählich basisches Salz gefällt: giefst man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges koncentrirtes Ammoniak, so wird $Pb(OH)_2$ gefällt (PAYEN).

$ClPb.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von frischgefälltem Chlorblei mit Bleizucker und Essigsäure auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser in $PbCl_2$ und das in Wasser leicht lösliche Salz $Pb(C_2H_3O_2)_2 + ClPb(C_2H_3O_2) + 3H_2O$, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder in $ClPb.C_2H_3O_2$ übergeführt wird. — $Br.Pb.C_2H_3O_2$, kleine

monokline Krystalle (C.). — $J.Pb.C_2H_3O_2$, kleine monokline Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + Na.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $2Pb.\bar{A}_2.PbCl_2 + 2Na.\bar{A} + 2NaCl + 2H_2O$ (?) (NICKLES, *J.* 1863, 331). — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4K.\bar{A}$ (TADEI, *J.* 1847/48, 548).

Doppelsalz mit Bleiformiat $CHO_2.Pb_2(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heißem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, 1645). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Basische Bleiacetate. $OH.Pb_2(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Man übergießt Bleizucker wiederholt mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heißem, absolutem Alkohol um (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechsseitige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystalisiren aus Wasser in Bleizucker und ein basischeres Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + PbO + 2H_2O$. Bleiessig, Acetum Saturni. Wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen, bei gelinder Wärme, in Nadeln erhalten. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). Hält nur $1H_2O$ (WITTSTEIN, *A.* 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90%. Reagirt alkalisch; wird durch CO_2 zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig ist das officinelle GOULARD'sche Wasser, welches meist trübe ist, wegen des darin suspendirten Bleicarbonates. (Zuweilen enthält der Niederschlag aber auch $PbSO_4$, wenn bei der Bereitung des Bleiessigs ein schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + H_2O$. *Darstellung.* Durch Lösen von PbO in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, *A. ch.* [4] 8, 6; LÖWE, *Z.* 1866, 630). Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei 100° (PAYEN, *A.* 25, 124). Unlöslich in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen von Bleizucker auf 280° oder durch Auflösen von PbO in Bleizucker soll ein Salz $2Pb.\bar{A}_2 + PbO$ entstehen (PAYEN, SCHINDLER), — und durch Behandeln von Bleizuckerlösung mit überschüssigem Ammoniak (BERZELIUS) ein Salz $Pb.\bar{A}_2 + 5PbO + 3H_2O$. Weder WITTSTEIN noch LÖWE vermochten diese beiden Salze darzustellen.

$BiO.C_2H_3O_2$. Atlasglänzende Blättchen (C. HOFFMANN, *A.* 223, 117).

Essigsaures Chromoxyd krystallisirt in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). — $Cr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$. Grüne Krystalle; — $Cr(C_2H_3O_2)_2(OH)$ (SCHIFF, *A.* 124, 168). Verdunstet man eine Lösung von Chromacetat (aus Chromsulfat und Bleizucker bereitet) in der Kälte, so hinterbleibt eine violettschwarze, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser mit purpurvioletter Farbe klar löst. Beim Kochen wird diese Lösung nur sehr langsam grünlich gefärbt. Verdunstet man die Lösung des Chromacetates auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine smaragdgrüne, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser völlig löst. Diese Lösung ist smaragdgrün, wird aber, nach dem Kochen mit überschüssigem Natriumacetat, purpurviolett. In der grünen oder violetten Lösung des Chromacetates bewirken ätzende und kohlensaure Alkalien, Baryt, Baryumcarbonat und Schwefelammonium nur nach 12—48stündigem Stehen eine gallertartige grüne Fällung; bei Siedehitze wird die Fällung beschleunigt. Oberhalb 100° wird Chromacetat nur sehr langsam zersetzt (REINITZER, *M.* 3, 252). Versetzt man Eisenoxydacetat oder Aluminiumacetat mit einer nicht zu kleinen Menge einer grünen Chromacetatlösung, so werden weder Al noch Fe beim Kochen gefällt, auch nicht nach dem Zusatz von Alkaliacetat. Selbst Alkalien, $(NH_4)_2S$, $BaCO_3$, Blutlaugensalz erzeugen in einer solchen (Eisen-) Lösung nur sehr langsam, in der Kälte, Fällungen. — $Cr(C_2H_3O_2)_2(NO_3) + 3H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$, grüne Blätter; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_5(NO_3) + H_2O$; — $Cr_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)O$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 531). — $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O.2CrO_3 + 8H_2O$ (ETARD, *Bl.* 27, 250).

$UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (PÉLIGOT, *A.* 41, 149; WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 212). Rhombische Krystalle (SCHABUS). Krystallisirt unter + 10° mit $3H_2O$ in Quadratoktaëdern (W.). Verliert bei 100° nur $1H_2O$ und den Rest erst bei 275°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, *J.* 1858, 282). — $UrO_2.\bar{A}_2 + NH_4.\bar{A} + 3H_2O$ (WERTHEIM). Krystallisirt wasserfrei in gelben trimetrischen Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth. a. d. Ber. d. Berlin. Akad. d. Wissensch.* 1884, 413). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Li.\bar{A} + 3H_2O$ (RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Na.\bar{A}$. Regelmäßige Tetraëder (DUFLOS; WERTHEIM; RAMMELSBERG, *Mitth.*, 412). Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); — $UrO_2.\bar{A}_2 + K.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen (vgl. SCHABUS; RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Be.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (RAMMELSBERG). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WRT.). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 425; WESELSKY). Krystallisirt mit $12H_2O$ in rhombischen Krystallen (WESELSKY; RAMMELSBERG). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WES.). Trimetrische Krystalle; hält $6H_2O$ (?) (RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WES.). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.); — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (WRT.). Hält $7H_2O$ (WES.) und krystallisirt trimetrisch (RAMMELSBERG). —

$2UrO_2.\bar{A}_2 + Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Trimetrische Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 435; vgl. WESELSKY). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Tl.\bar{A} + 2H_2O$ (RAMMELSBERG). — $UrO_2.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (WRT.). Hält $4H_2O$ (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 437).

$Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, *J.* 1855, 502). Spec. Gew. = 1,589 und entwässert = 1,745 (SCHRÖDER). Lösungswärme: BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Aus der erwärmten wässerigen Lösung wird durch Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den Erden etc.). Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt (Bisterbraun). — $Mn.\bar{A}_2.C_2H_4O_2 + 2H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). $Mn(C_2H_3O_2)_3 + 2H_2O$. Bildet sich bei 6—8stündigem Stehen von 4—5 g Manganoxyduloxydhydrat (OTTO, *A.* 93, 372) mit 150—200 ccm Eisessig (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 28, 14). Man erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade, filtrirt und setzt zum Filtrat einige Kubikcentimeter Wasser. — Braune Krystalle. — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Mn.\bar{A}_2 + 12H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 283). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG); — $UrO_2.\bar{A}_2 + Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG).

$Fe.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 501); — $Fe.\bar{A}_3 + 2H_2O$. Scheidet sich aus einer Lösung des neutralen Acetates, bei Winterkälte, in dunkelrothen Blättchen ab, die an der Luft zu einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, *J.* 1856, 487). Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum oder an der Luft bei niederer Temperatur hinterbleibt ein Salz $Fe(C_2H_3O_2)(OH)_2$ (MAYER). Eine Lösung von reinem Eisenoxydhydrat in Essigsäure hinterlässt beim Verdunsten eine schwarze, glasglänzende Masse, die sich völlig in Wasser löst. Durch zweistündiges Erhitzen auf 100° wird die Masse aber ganz unlöslich in Wasser. Eine Lösung von reinem Eisenoxydacetat scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab. Dies erfolgt nur bei mehrwöchentlichem Stehen. Setzt man aber Salze (namentlich Alkaliacetate) hinzu und kocht, so wird alles Eisen als Oxydhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxyds von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel) (REINITZER, *M.* 3, 256). Auch aus einer blos nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefelsäure oder Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, *J.* 1855, 402). Eine vorher zum Kochen erhitzte Lösung von Eisenoxydacetat wird auch schon in der Kälte durch Alkaliacetat oder etwas Säure gefällt. Durch Untersuchung des Spektrums der Lösungen hat BETTENDORFF (*Z.* 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Eisenchlorid sich vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen von Eisenoxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an kolloïdalem Eisenoxyd: WIEDEMANN, *J. pr.* [2] 9, 161. Die Lösung des Eisenoxydacetates findet in der Medicin Verwendung. — $Fe(C_2H_3O_2)_2(OH)$, amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, *J.* 1858, 282); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(OH)_4 + 2Fe_2O_3$ (SCHEURER, *Bl.* [1863] 5, 345). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4Cl_2 + 3H_2O$. Gelblichrothe Prismen (SCHEURER). — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3Cl_2(OH) + 3H_2O$ (SCHEURER, *A. ch.* [3] 63, 439); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)_2 + 6H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + 4H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)_4 + 8H_2O$; — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHEURER, *J.* 1861, 307); — $Fe_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)_2(OH) + 8H_2O$ (SCH., *Bl.* 1863, 5, 344). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Fe.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 434).

Doppelsalz mit Eisenoxydformiat: $Fe_2(CHO_2)_2(C_2H_3O_2)_2(NO_3)(HO) + 5H_2O$ (SCHEURER, *Bl.* 5, 348).

$Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 1,7031 bei 15,7° (STALLO, *B.* 11, 1505); — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Co.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1858, 282; RAMMELSBERG, *Mitth.*, 433). Trimetrische Krystalle. — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei 15,7° (STALLO); 1,747 und entwässert = 1,798 (SCHRÖDER). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Ni.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (WESELSKY). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG).

$Rh(C_2H_3O_2)_3 + 2^1/_2H_2O$ (CLAUS, *J.* 1860, 213).

$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ (destillirter oder krystallisirter Grünspan). *Darstellung.* Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. — Dunkelblaugrüne, monokline Säulen (SCHABUS). Spec. Gew. = 1,914 (GEHLEN); = 1,882 und entwässert = 1,930 (SCHRÖDER). Löslich in 13,4 Thln. kaltem Wasser (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist (WENZEL). Die wässerige Lösung verliert beim Kochen Essigsäure. Bei der trocknen Destillation des Salzes entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässerigen Lösung wird durch SO_2 Kupferoxydulsulfit gefällt (PÉAN, *J.* 1853, 373; PARKMANN, *J.* 1861, 312). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $5H_2O$ in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, *A.* 17, 137). — $Cu.\bar{A}_2.\bar{A} + H_2O$ (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, *A.* 60, 316. Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Blauer Grünspan $Cu(C_2H_3O_2)(OH) + 2^1/_2H_2O$. Wird im Großen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit, in Essiggährung übergegangenen, Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser in neutrales und basisches Salz (BERZELIUS). — Der grüne Grünspan ist nach BERZELIUS ein Gemenge

von basischen Salzen (wesentlich $2Cu.\bar{A}_2 + CuO$) mit bis zu 50 % CuO. Er wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit in Essig getränkten Flanelllappen. — $2Cu.\bar{A}_2 + CuO + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3, so lange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (BERZELIUS). — $Cu.\bar{A}_2 + 2CuO + 1^1/_2 H_2O$ (?). Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH_3 (BERZELIUS); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder Alkohol aus (ROUX, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, schmutziggrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes ist wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) — $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Schiefe, rhombische Oktaëder (SCHIFF, *A.* 123, 43). — $Cu.\bar{A}_2 + 4K.\bar{A} + 12H_2O$. Blaue, quadratische Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — $Ca.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse, dunkelblaue, quadratische Säulen (ETTLING, *A.* 1, 296; SCHABUS, *J.* 1850, 393). — $2HgCl_2 + Cu.\bar{A}_2 + CuO$. Tiefblaue Halbkugeln (WÖHLER, *A.* 53, 142). — $2UrO_2.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grüne Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1872, 259). — Schweinfurter Grün $C_2H_3O_2.Cu(AsO_2).Cu(AsO_2)_2$. *Darstellung.* Man rührt 10 Thle. Grünspan mit Wasser von 50—55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu (EHRMANN, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden zunächst Kupferoxydhydrat ab, welches aber, beim Kochen, in Oxyd und dann in rothes Oxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$Ag.C_2H_3O_2$. Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 138). Löslich in 97,84 Thln. Wasser von 14° (FITTIG, KACHEL, *A.* 168, 292). Hinterlässt beim Glühen reines Silber. Das trockne Salz nimmt direkt 2 Mol. Ammoniak auf (REYCHLER, *B.* 17, 47). Bromdampf zerlegt trocknes Silbersalz in CO_2, AgBr und Methylbromid (?) (BORODIN, *A.* 119, 123). Jod wirkt beim Erwärmen heftig ein und bildet AgJ, CO_2, Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure (BIRNBAUM, *A.* 152, 111). 1. $2CH_3.CO_2Ag + 2J = CH_3.CO_2.CH_3 + 2AgJ + CO_2$. — 2. $4CH_3.CO_2Ag + 4J = C_2H_2 + H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4AgJ$. In wässeriger Lösung entstehen AgJ, $AgJO_3$ und Essigsäure. $6AgC_2H_3O_2 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_3 + 6C_2H_4O_2$. Lösungswärme des Silberacetates: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. — $UrO_2(C_2H_3O_2)_2 + Ag(C_2H_3O_2) + H_2O$. Quadratische Prismen (WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 214; RAMMELSBERG, *Mitth.*, 417).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_3H_6O_2 = C_2H_3O_2.CH_3$. *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (WEIDMANN, SCHWEIZER, *Gm.* 4, 772; VÖLCKEL, *A.* 86, 333). — *Darstellung.* Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. entwässertem Bleizucker und 5 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (KOPP, *A.* 55, 181). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 57,5° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 217). Spec. Gew. = 0,95774 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Siedep.: 55—55,1° bei 754,4 mm; spec. Gew. = 0,88255 bei 55°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,556$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Löst sich bei 22° in 3 Thln. Wasser (J. TRAUBE, *B.* 17, 2304). Chlor wird von Methylacetat, in der Kälte, absorbirt unter Bildung von $CH_3.CO_2.CH_2Cl$, einer bei 115—116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei 14,2°, welche durch Wasser in HCl und Essigsäure zersetzt wird. Mit alkoholischem Kaliumacetat erhält man daraus Methylendiacetat $CH_2(C_2H_3O_2)_2$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Ameisenaldehyd. Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht $CH_3.CO_2.CHCl_2$: flüssig; Siedep.: 145—148°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in HCl, Essigsäure und Ameisensäure (MALAGUTI, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylacetat $C_3Cl_6O_2$, identisch mit Perchloräthylformiat. Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Methylbromid und Bromessigsäuren gebildet (GRIMAUX, *B.* 7, 736, 738). Natrium zersetzt das Methylacetat in Holzgeist und Acetylessigsäure-Methylester. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.CH_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 454).

Aethylester (Essigäther) $C_4H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man mengt 130,5 Thle. koncentrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90 %), giebt allmählich 100 Thle. entwässertes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt koncentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt allmählich ein Gemisch von

60 Thln. Eisessig und 46 Thln. Alkohol (93 %) zufliefsen (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; PABST, *Bl.* 33, 350, empfiehlt gleiche Volume Essigsäure von 93 % und Alkohol von 96 % anzuwenden). Der überdestillirte Ester wird mit Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether nur durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 72,78° (GEUTHER); 77,0° (LINNEMANN, *A.* 160, 208); 77,1° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41); 74,3° (R. SCHIFF, *B.* 14, 2766). Spec. Gew. = 0,92388 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 316. Siedep.: 75,5—76,5° bei 745,5 mm; spec. Gew. = 0,8300 bei 75,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Löslich in 17 Thln. Wasser bei 17,5°; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Verbrennungswärme (für 1 Mol. im gasförmigen Zustande, bei konstantem Druck) = 388,0 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68). Kapillaritäskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,268$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 325). Wird von Kalk (CaO) bei 200° völlig absorbirt, wahrscheinlich nach der Gleichung: $2C_4H_8O_2 + 2CaO = Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. Beim Erhitzen mit CaO auf 250—280° entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). Essigäther vereinigt sich direkt mit ½, 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisirten Verbindungen (DEMARÇAY, *J.* 1873, 515). Essigäther verbindet sich mit Brom zu $2(CH_3.CO_2.C_2H_5).3Br$ (Siedep.: 40—45° im Vakuum) und $CH_3.CO_2.C_2H_5.Br_2$ (flüssig, zerfällt bei 140—150° in C_2H_5Br, HBr und $CH_2Br.CO_2H$. SCHÜTZENBERGER, *B.* 6, 71; CRAFTS, *A.* 129, 50). Erhitzt man Essigäther mit 4 Atomen Brom auf 160°, so erhält man C_2H_5Br, wenig gebromtes Aethylbromid, eine sehr kleine Menge $CHBr_2.CO_2.C_2H_2Br_3$ und Dibromessigsäure (CARIUS, *B.* 3, 336; STEINER, *B.* 7, 506; URECH, *B.* 13, 1690). Chlor und Essigäther: SCHILLERUP, *A.* 111, 129. Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebenso wirkt Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652). — Der Essigäther wird in der Medicin benutzt.

Chloräthylester $C_4H_7ClO_2$. 1. α-Chloräthylester $CH_3.CHCl.O.C_2H_3O$ s. Acetaldehydacetylchlorid.

2. β-Chloräthylester $CH_2.Cl.CH_2.O.C_2H_3O$ s. Acetochlorhydrin S. 395.

Trichloräthylester $C_4H_5Cl_3O_2$. 1. β-Ester $CCl_3.CH_2.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Trichloräthylalkohol (S. 254) und Acetylchlorid bei 120° (GARZAROLLI, *A.* 210, 68). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 167°, aber unzersetzt bei 71° bei 18,3 mm. Spec. Gew. = 1,3907 bei 23,3°. Unlöslich in Wasser.

2. $\alpha\beta_2$-Ester $CHCl_2.CHCl.C_2H_3O_2$. Siehe Chloracetaldehyd.

Bromderivate des Essigäthers. Siehe Aldehyd.

Bromäthylester $C_4H_7BrO_2$. 1. α-Bromäthylester $CH_3.CHBr.OC_2H_3O$ s. Aldehyd.

2. β-Bromäthylester $CH_2Br.CH_2.OC_2H_3O$ s. Acetobromhydrin S. 395.

Dibromäthylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CHBr_2$ s. gebromtes Acetobromhydrin S. 395.

Jodäthylester $C_4H_7JO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2J$ s. Acetojodhydrin S. 395.

Propylester $C_5H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 100,8° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,910 bei 0° (PIERER, PUCHOT, *A.* 153, 262; ROSSI, *A.* 159, 81), = 0,8992 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 30). Spec. Gew. = 0,909 092 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 320. Siedep.: 101,8 bis 102,2° bei 758,9 mm; spec. Gew. = 0,7917 bei 101,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109). Siedep.: 14,8° bei 17,34 mm; 24,8° bei 30,0 mm; 30,7° bei 41,28 mm; 32,4° bei 45,28 mm; 33,8° bei 49,96 mm; 36,5° bei 60,0 mm; 39,4° bei 76,1 mm; 41,8° bei 97,0 mm; 100,8° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 93). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,022$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). 1 Vol. löst sich bei 16° in 60 Vol. Wasser (LINNEMANN).

2. Isopropylester. Siedep.: 90—93° (FRIEDEL, *A.* 124, 327). Siedep.: 88—91° bei 734,3 mm; spec. Gew. = 0,9166 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 686.

Dichlorpropylester $C_2H_3O_2.C_3H_5Cl_2$ s. Acetodichlorhydrin S. 397.

Chlorbrompropylester $C_2H_3O_2.C_3H_5ClBr$ s. Acetochlorbromhydrin S. 397.

Butylester $C_6H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_9$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 125,1° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9000 bei 0°; = 0,8817 bei 20; = 0,8659 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170). Siedep.: 124,4° (LINNEMANN, *A.* 161, 193); spec. Gew. = 0,8768 bei 23° (LINNEMANN). Siedep.: 121—123° bei 739 mm; spec. Gew. = 0,7695 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 693.

2. Isobutylester. Siedep.: 116,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,89210 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 325. Siedep.: 112,7—113° bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7589 bei 112,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109;

vgl. PIERER, PUCHOT, *A.* 163, 282). Siedep.: 17,2° bei 8,44 mm; 20,6° bei 11,82 mm: 30,3° bei 24,78 mm; 37,7° bei 37,94 mm; 45,0° bei 56,22 mm; 49,7° bei 80,0 mm; 112° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 87). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,923$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77).

3. Mit sekundärem Butyl. Siedep.: 111—113° (LUYNES, *J.* 1864, 501); spec. Gew. = 0,892 bei 0° (LIEBEN, *A.* 150, 112).

4. Mit tertiärem Butyl. Siedep.: 93—96° (BUTLEROW, *A.* 144, 7).

Trichlorbutylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_6Cl_3$. *Darstellung.* Aus Trichlorbutylalkohol und Acetylchlorid (GARZAROLLI, *A.* 213, 373). — Flüssig. Siedep.: 131—132° bei 70 mm; 217,5° bei 730 mm. Spec. Gew. = 1,3440 bei 8,5.

Amylester $C_7H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_{11}$. 1. Normalamylester. Siedep.: 148,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8963 bei 0°; = 0,8792 bei 20°; = 0,8645 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 74).

2. Isoamylester. Siedep.: 137,6° bei 745 mm (KOPP), 138,6° bei 744 mm (inaktiv, BALBIANO), 140° (SCHORLEMMER, *J.* 1866, 527). Spec. Gew. = 0,8837 bei 0°, = 0,8762 bei 15°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 138,5—139° bei 758,6 mm; spec. Gew. = 0,74295 bei 138,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,720$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 77). Giebt beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 240° Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

3. Methylpropylcarbinolester. Siedep.: 133—135°; spec. Gew. = 0,9222 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 148, 132). Siedep.: 130—135° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 476), 134—137° (SCHORLEMMER, *A.* 161, 269).

4. Methylisopropylcarbinolester. Siedep.: 125° (WÜRTZ, *A.* 129, 367).

5. Diäthylcarbinolester. Siedep.: 132° bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 bei 0° (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 175, 366).

6. Dimethyläthylcarbinolester. Siedep.: 124—124,5° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8909 bei 0°; = 0,8738 bei 19° (FLAWITZKY, *A.* 179, 348).

Methyltrichlorpropylcarbinolester $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_8Cl_3$. *Bildung.* Aus Methyltrichlorpropylcarbinol und Acetylchlorid (GARZAROLLI, *A.* 223, 151). — Flüssig. Siedep.: 227° bei 726 mm. Spec. Gew. = 1,3048 bei 11,5°.

Hexylester $C_8H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{13}$. 1. Normalhexylester. Siedep.: 169 bis 170° (i. D.); spec. Gew. = 0,889 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 197).

2. Aus gechlortem Diisopropyl. Siedep.: 155—160° (SILVA, *B.* 6, 147).

3. Methylbutylcarbinolester (aus Mannit). Siedep.: 155—157° (kor.); spec. Gew. = 0,8778 bei 0° (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 150; LIEBEN, *A.* 178, 20).

4. Aethylpropylcarbinolester. Siedep.: 149—151° (OECHSNER, *B.* 9, 193).

Chloräthylpropylcarbinolester $C_8H_{15}ClO_2 = CH_3.CHCl.CH(C_3H_7).O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Chloräthylpropylcarbinol und Acetylchlorid (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 188—190°. Spec. Gew. = 1,04 bei 6°.

5. Ester des Pinakolinalkohols. Siedep.: 140—143° (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

6. Aus gechlortem (Petroleum-)Hexan (Siedep.: 68°). Siedep.: 145° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527).

7. Methylpropylcarbin-carbinolester. Siedep.: 162,2° (kor.) bei 746,3 mm; spec. Gew. = 0,8717 bei 25° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33).

Heptylester $C_9H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{15}$. 1. Aus gechlortem Petroleumheptan (Siedep.: 98°). Siedep.: 179—180° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 315).

2. Aus Oenanthylalkohol. Siedep.: 191,5° bei 758,5 mm. Spec. Gew. = 0,874 bei 16° (CROSS, *A.* 189, 4).

3. Methylpentylcarbinolester. Siedep.: 169—171° (SCHORLEMMER, *A.* 188, 254).

4. Methylisoamylcarbinolester. Siedep.: 166—168°; spec. Gew. = 0,8595 bei 23°/17,5° (ROHN, *A.* 190, 312).

5. Aethylisobutylcarbinolester. Siedep.: 162—164° bei 750 mm (WAGNER, *Ж.* 16, 287).

Tetrabromheptylester $C_9H_{14}Br_4O_2 = C_2H_3O_2.CH(CH_2.CHBr.CH_2Br)_2$ siehe Tetrabromheptylalkohol S. 259.

Oktylester $C_2H_3O_2.C_8H_{17}$. 1. Normaloktylester (aus Heracleumöl). Siedep.: 206 bis 208°; spec. Gew. = 0,8717 bei 16°. Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte von Heracleum spondylium (ZINCKE, *A.* 152, 2).

2. Methylhexylcarbinolester (aus Ricinusöl). Siedep.: 193° (BOUIS, *J.* 1855, 526).

3. Aus Caprylenhydrat. Siedep.: 163—180°; spec. Gew. = 0,822 bei 0° (CLERMONT, *Z.* 1868, 492).

4. Aus Petroleumoktan. Siedep.: 190—195° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

Chloroktylester $C_2H_3O_2.C_8H_{16}Cl$. s. Oktylenacetochlorhydrin S. 396.

Nonylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{19}$. 1. Aus Petroleumnonan. Siedep.: 208—212° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Aus Isovaleriansäureisoamylester (und Natrium). Siedet bei 207—213° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

3. Aethylhexylcarbinolester. Siedep.: 210—211° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,878 bei 0°; = 0,861 bei 20°/4° (WAGNER, *Ж.* 16, 307).

Dekylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{21}$. 1. Normaldekylester. *Darstellung.* In eine Lösung von 1 Thl. Caprinaldehyd in 10 Thln. Eisessig trägt man allmählich 3—4 Thle. Zinkstaub ein, erhitzt das Gemisch eine Woche lang zum gelinden Sieden und fällt dann mit Wasser. Der gefällte Ester wird unter vermindertem Druck rektifizirt (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 125—126° bei 15 mm. Erstarrt bei starker Abkühlung krystallinisch.

2. Isocaprinester (aus Isovaleraldehyd und Na. BORODIN, *J.* 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°.

Das Acetat des Dekylalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Normaldodekylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{25}$. Flüssig. Siedep.: 150,5—151,5° bei 15 mm. Erstarrt beim Abkühlen (KRAFFT, *B.* 16, 1719).

Ester $C_{16}H_{32}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{29}$. 1. Normaltetradekylester. Schmelzp.: 12 bis 13°; Siedep.: 175,5—176,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1720).

2. Acetat des Amylheptyläthylalkohols. Bleibt bei — 10° flüssig. Siedep.: 275—280° (PERKIN, jun., *B.* 15, 2811). Spec. Gew. = 0,8559 bei 15°; = 0,8476 bei 30° (PERKIN, *Soc.* 43, 77).

Cetylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{33}.C_2H_3O_2$ (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BECKER, *A.* 102, 220). Siedep.: 220—225° bei 205,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 284). Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 199,5—200,5° bei 15 mm (KRAFFT. *B.* 16, 1721). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Oktadekylacetat $C_{20}H_{40}O_2 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{37}$. Schmelzp.: 31°. Siedep.: 222—223° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722).

Isocerylester $C_{29}H_{58}O_2 = C_2H_3O_2.C_{27}H_{55}$. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, *B.* 11, 2114).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Bromvinylester $C_4H_5BrO_2 = C_2H_3O_2.C_2H_2Br$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen von 1 Mol. Acetylendibromid $C_2H_2Br_2$ mit 2 Mol. Kaliumacetat auf 150—170° (SABANEJEW, *A.* 216, 272). Das Produkt wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol destillirt, bis das Destillat sich nicht mehr, auf Zusatz von Wasser, trübt. Der Rückstand scheidet, nach längerem, Stehen über H_2SO_4 und Kali, feste Nebenprodukte ab und besteht dann aus Bromvinylacetat.

Schwach nach Essigäther riechende Flüssigkeit. Erstarrt etwas über 0° krystallinisch. Wird von Brom heftig angegriffen; mäfsigt man die Einwirkung durch Verdünnen mit Aether, so resultirt eine nicht destillirbare Flüssigkeit $C_4H_4Br_2O_2$, die bei etwa 0° erstarrt.

Allylester $C_5H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 98—100° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295); 105° (ZININ, *A.* 96, 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). Siedep.: 100—102° bei 731,2 mm; spec. Gew. = 0,9376 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 661. Siedep.: 103—103,5° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,8220 bei 103°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109).

Chlorallylester $C_5H_7ClO_2$. 1. α-Derivat $C_2H_3O_2.CH_2.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 454). — Siedep.: 145° (HENRY, *Bl.* 39, 526).

2. β-Derivat $C_2H_3O_2.CH_2.CH:CHCl$. *Bildung.* Aus β-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und Kaliumacetat (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Siedep.: 156—159°.

β-Bromallylester $C_5H_7BrO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH:CHBr$. *Bildung.* Aus β-Epidibromhydrin und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 163—164°. Spec. Gew. = 1,57 bei 12°.

Isopropenylcarbinolester $C_6H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_7$. Flüssig. Siedep.: 120° (SCHESCHUKOW, Ж. 16, 502).

Chlorcrotylester $C_6H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.C_4H_6Cl$. Obstartig riechendes Oel. Siedep.: 168—169° bei 741,1 mm. Wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$ (GARZAROLLI, *A.* 213, 379).

Pentenylester $C_7H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_5H_9$. 1. Vinyläthylcarbinolester. Flüssig. Siedep.: 132° bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,913 bei 0°; = 0,893 bei 21,5°/0° (WAGNER, Ж. 16, 321). Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

2. Acetat des Valerylenhydrats. *Bildung.* Entsteht, neben Valerylendiacetat $C_5H_8(C_2H_3O_2)_2$, bei der Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid $C_5H_8.2HCl$ (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.: 135°.

Methylchlorallylcarbinolester $C_7H_{11}ClO_2 = C_2H_3O_2.C_5H_8Cl$. *Bildung.* Aus Methylchlorallylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (GARZAROLLI, *A.* 223, 159). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172—173° bei 734,4 mm. Schwerer als Wasser.

Hexenylester $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$. *Bildung.* 1. Dimethylallylcarbinolester $C_2H_3O_2.C(CH_3)_2(C_3H_5)$. Siedep.: 137,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9007 bei 0°; = 0,8832 bei 18,5°/0° (M. und A. SAYTZEW, *A.* 185, 155).

2. Acetat des Diallylhydrates $C_2H_3O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diallyldiacetat $C_6H_{10}(C_2H_4O_2)_2$, aus Diallyldihydrojodid $C_6H_{10}.2HJ$ und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Siedep.: 157—158° (kor.) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, Ж. 13, 355). Spec. Gew. = 0,912 bei 0° (WÜRTZ).

3. Methylcrotylcarbinolester $C_2H_3O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$. Siedep.: 147 bis 148° (CROW, *A.* 201, 44).

4. Hexenylacetat s. Hexenylalkohol S. 263.

Chlorhexenylester $C_8H_{13}ClO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{10}Cl$. *Bildung.* Aus Chlorhexenylalkohol und Essigsäureanhydrid (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 394).

Flüssig. Siedep.: 203—207°; spec. Gew. = 1,0649 bei 0°; = 1,0481 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 75,12°.

Dichlorhexenylester $C_8H_{12}Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_9Cl_2$. *Bildung.* Aus dem Alkohol $C_6H_{10}Cl_2O$ und Essigsäureanhydrid (NATTERER, *M.* 5, 574). — Flüssig. Siedep.: 122 bis 123° bei 20 mm.

Allyldipropylcarbinolester $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{19}$. Siedep.: 210° (i. D.) bei 751,2 mm; spec. Gew. = 0,8903 bei 0°; = 0,8733 bei 21°/0° (P. und A. SAYTZEW, *A.* 196, 110).

Acetat des **Alkohols** $C_{14}H_{28}O$ — $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{27}$ s. Alkohol $C_{14}H_{28}O$ S. 265.

3. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$.

Propargylester $C_5H_6O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_3$. *Bildung.* Aus Propargylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, *B.* 6, 729). — Siedep.: 124—125°. Spec. Gew. = 1,0031 bei 12°.

Diallylcarbinolester $C_9H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_{11}$. Siedep.: 169,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0°; = 0,8997 bei 17,5°/0° (M. SAYTZEW, *A.* 185, 136).

Methyldiallylcarbinolester $C_{10}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_{13}$. Siedep.: 177,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0°; = 0,8872 bei 15°/0° (SOROKIN, *A.* 185, 171).

4. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$.

Anthemolester $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{15}$. *Bildung.* Aus Anthemol $C_{10}H_{15}.OH$ und Essigsäureanhydrid (KÖBIG, *A.* 195, 105). — Dickflüssig. Siedep.: 234—236°. Wird von Kalilauge in Anthemol und Essigsäure zerlegt.

5. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Aethylenmonoacetat $C_4H_8O_3 = OH.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* 1 Thl. $C_2H_4.Br_2$, 1 Thl. $K.C_2H_3O_2$ und 2 Thle. Alkohol (85 %) werden am Kühler gekocht (ATKINSON, *A.* 109, 232). Bei 20stündigem Kochen von 195 g $C_2H_4.Br_2$, 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, *A.* 173, 117).

Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht beim Kochen mit $C_2H_4.Br_2$ und Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Glykol über (DEMOLE, *A.* 177, 45). Zerfällt beim Erhitzen mit Acetylchlorid in Acetochlorhydrin und Aethylendiacetat (LOURENÇO, *A.* 114, 127).

Aethylendiacetat $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$

oder $C_2H_4.J_2$ und $Ag.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 433). Aus $C_2H_4.Br_2$ und wasserfreiem $K.C_2H_3O_2$ bei 150—200° (DEMOLE, *A.* 177, 49).

Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther.

Isomer mit Aethylidendiacetat $CH_3.CH(C_2H_3O_2)_2$ (s. Aldehyd).

Dichloräthylendiacetat (Aethindichlordiacetin) $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Acetylen und essigsaurem Chlor $C_2H_3O_2.Cl$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 397). — Flüssig; Siedep.: 120° bei 20 mm.

Aethylenacetochlorhydrin $C_4H_7ClO_2 = Cl.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch äquivalenter Mengen Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf 100° (SIMPSON, *A.* 112, 147). Salzsäuregas wird bei 100° in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, *A.* 113, 116). Aus Glykol und Acetylchlorid in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 260; *A.* 114, 126). Aus Aethylen und essigsaurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, LIPPMANN, *A.* 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin $Cl.C_2H_4.OH$ und Essigsäureanhydrid bei 110° (LADENBURG, DEMOLE, *B.* 6, 1024) oder Chlorhydrin und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, *B.* 7, 70).

Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,1783 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd $C_2H_4.O$.

Acetobromhydrin $C_4H_7BrO_2 = Br.CH_2.CH_2.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Aethylenmonoacetat und HBr bei 100° (DEMOLE, *A.* 173, 121). — Siedep.: 161—163°. In Wasser wenig löslich. Giebt mit starker Natronlauge Aethylenoxyd.

Bromacetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = Br.CH_2.CH_2.C_2H_2BrO_2$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Brom bei 130°, neben anderen Produkten (DEMOLE, *B.* 9, 557). — Siedet nicht ohne Zersetzung bei 230—240°.

Gebromtes Acetobromhydrin $C_4H_6Br_2O_2 = CHBr_2.CH_2.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus gebromtem Bromhydrin und $C_2H_3O.Cl$. — Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,98 bei 0° (DEMOLE, *B.* 9, 51).

Acetojodhydrin $C_4H_7JO_2 = JCH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aethylenmonoacetat oder ein Gemenge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, *A.* 113, 123). — Schweres Oel, krystallisirt in der Kälte in Tafeln. Giebt mit Kali Aethylenoxyd.

Acetonitrat $C_4H_7NO_5 = NO_3.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Durch Lösen von Aethylenmonoacetat in Salpeterschwefelsäure (HETRY, *A. ch.* [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

Diäthylenglykoldiacetat $C_8H_{14}O_5 = C_4H_8O(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 335). — Siedep.: 245—251°.

Triäthylenglykoldiacetat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und Essigsäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 336). — Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

Tetraäthylenglykoldiacetat $C_{12}H_{22}O_7 = C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 328). Siedep.: über 320° (LOURENÇO).

Propylendiacetat $C_7H_{12}O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CH_2.C_2H_3O_2$ (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 451). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°. Löslich in 10 Vol. Wasser.

Trimethylendiacetat $C_7H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_2H_3O_2$. Siedep.: 209—210° (kor.); spec. Gew. = 1,070 bei 19°. Löslich in 8—10 Vol. Wasser (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 497).

Chlorpropylenmonoacetat $C_2H_3O_2.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$ s. Acetochlorhydrin S. 397.

Chlorpropylendiacetat $C_2H_3O_2.CH_2.CH(OC_2H_3O).CH_2Cl$ s. Diacetochlorhydrin S. 397.

Brompropylenmonoacetat $C_2H_3O_2.C_3H_5Br.OH$ s. Acetobromhydrin S. 397.

Butylendiacetate $C_8H_{14}O_4 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 200° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 452).

1. Ester des Butylenglykols aus Fuselölbutylen. Siedep.: 200° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 452).

2. β-Butylenglykoldiacetat. Flüssig. Siedep.: 208,5°; spec. Gew. = 1,0555 (WÜRTZ, *Bl.* 31, 362).

Trimethyläthylenglykoldiacetat $C_9H_{16}O_4 = C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 205—210° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 462).

Normal (?)-Hexylendiacetat $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).

Diallyldihydratmonoacetat $C_8H_{16}O_3 = OH.C_6H_{12}.C_2H_3O_2$. Entsteht, neben dem Diacetat, aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162). — Siedep.: 210°.

Diallyldihydratdiacetat $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Siehe das Monoacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 164). — Siedep.: 225—220°; spec. Gew. = 1,009 bei 0°.

Oktylendiacetat $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Oktylenbromid (mit Oktylen aus Fuselöl) und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 128, 231). — Siedep.: 240—245°.

Diisopropylglykoldiacetat $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diisopropylglykol mit Acetylchlorid (FOSSEK, *M.* 4, 667). — Flüssig. Siedep.: 235°.

Oktylendiacetat $C_8H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Oktylenbromid (aus Methylhexylcarbinol?) und Silberacetat (CLERMONT, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 245—250°.

Acetochlorhydrin $C_8H_{16}.Cl(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Oktylen und essigsaurem Chlor (CLERMONT, *A.* 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 bei 18°. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Oktylenoxyd $C_8H_{16}O$.

Diamylendiacetat $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$ s. Diamylenglykol $C_{10}H_{22}O_2$ S. 274.

Cetendiacetat $C_{20}H_{38}O_4 = C_{16}H_{32}(C_2H_3O_2)_2$ s. Cetenglykol $C_{16}H_{34}O$ S. 274.

6. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$.

Acetylcarbinolacetat $C_5H_8O_3 = C_3H_5O.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Man gießt allmählich 5 Thle. Chloraceton in die heiße Lösung von 8 Thln. $K.C_2H_3O_2$ in 20 Thln. Alkohol, kocht einige Zeit, destillirt den meisten Alkohol ab, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das Produkt wird zunächst im Vakuum destillirt und dann fraktionnirt (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 638). — Siedep.: 172—172,5° (Z., B.); spec. Gew. = 1,053 bei 11° (HENRY, *B.* 5, 966). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Potaschelösung. Beim Erwärmen mit Kupfervitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenztraubensäure (ZINCKE, BREUER).

Butindiacetat $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Butinglykol $C_4H_8O_2$ (HENNINGER, *B.* 5, 1060). — Siedep.: 202—203°.

Heptindiacetat $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Heptinglykol mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (MORRIS, *Soc.* 41, 178). — Tafeln. Schmelzp.: 68,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxoktenolacetat $C_{10}H_{18}O_3 = C_2H_3O_2.OC_8H_{15}$. *Darstellung.* Aus Oxoktenol und Essigsäureanhydrid bei 150° (BUTLEROW, *Ж.* 14, 204). — Flüssig, erstarrt nicht im Kältegemisch. Riecht etwas terpentinartig. Siedep.: 200—202°. Wird durch Alkalien leicht verseift.

7. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$.

Isobenzoglykoldiacetat $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Isobenzoglykol und Essigsäureanhydrid bei 140° (RENARD, *J.* 1880, 441). — Schmelzp.: 121°; Siedep.: gegen 300°.

8. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$.

Aethenyltriacetat $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben essigsaurem Glykolester, aus Aethylenjodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 100, 115). — Siedet über 250°.

Monoacetin $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Gleiche Volume Eisessig und Glycerin werden 114 Stunden auf 100° erhitzt (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 97). — Spec. Gew. = 1,20.

Acetochlorhydrin $C_5H_9ClO_3 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin und Acetylchlorid entsteht Acetodichlorhydrin, neben wenig Acetochlorhydrin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 433). Beim Erhitzen gleicher Volume Epichlorhydrin und Eisessig auf 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250°.

Ein isomeres Acetochlorhyhrin (?) entsteht bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Allylacetat. — Siedep.: 230°. Spec. Gew. = 1,27 bei 9°.

Acetodichlorhydrin $C_5H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Aus Glycerin und Acetylchlorid oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 100° erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 459). Aus Epichlorhydrin (TRUCHOT, *A.* 138, 297) oder Dichlorhydrin (HENRY, *B.* 4, 704) und Acetylchlorid bei 100°. — Siedep.: 205° (B., L.), 202—203° (bei 740 mm); spec. Gew. = 1,283 bei 11° (T.). Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 1,274 bei 8° (H.).

Acetobromhydrin $C_5H_9BrO_3$. *Bildung.* Aus Glycerin und Acetylbromid (HANRIOT, *J.* 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100° mm.

Acetochlorbromhydrin $C_5H_8ClBrO_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_3O_2).CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Acetylchlorid und Acetylbromid (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 462). — Siedet unzersetzt bei 228°. In Wasser wenig löslich.

Diacetin $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(OH).CH_2(C_2H_3O_2)$ (?). *Bildung.* Aus Glycerin und Eisessig bei 200—275° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 98).

Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,184 bei 16,5°. Wird von Acetylchlorid bei 250° kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 344). — LAUFER (*J.* 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei 160° ein bei 250—253° siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei 23°. Vielleicht die isomere Form $CH_2(OH).CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$.

Diacetochlorhydrin $C_7H_{11}ClO_4 = CH_2(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf ein Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 52, 401). Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 299). — Siedep.: 245° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,243 bei 4°. Ist nach FRANCHIMONT (*R.* 1, 43) ein Gemenge von Triacetin und Acetodichlorhydrin.

Triacetin $C_9H_{14}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL); im Oele der Samen des Spindelbaums (Evonymus europaeus) (SCHWEIZER, *J.* 1851, 444). — *Bildung.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Aus Diacetin und 15—20 Thln. Eisessig bei 250° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 100). — *Darstellung.* Man kocht 40 Stunden lang 1 Thl. entwässertes Glycerin mit 2 Thln. Eisessig, fraktionnirt, löst das bei 257—260° Uebergehende in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (SCHMIDT, 200, 100).

Siedep.: 268° (W.); 267—268° (i. D.) (SCHMIDT); spec. Gew. = 1,174 bei 8° (B.). 1 Thl. löst sich in 5,6 Thln. Wasser von 27° (SCH.).

Chloracetyltriacetin $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3 + C_2H_3O.Cl$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei 200°, neben Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.: 240° bei 20 mm.

Glycidacetat $C_5H_8O_3 = O\langle{}^{CH_2}_{CH.CH_2.O.C_2H_3O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin C_3H_5ClO mit trockenem Kaliumacetat (GEGERFELT, *Bl.* 23, 160) auf 110 bis 115° und dann auf 150°. Daneben entsteht eine bei 258—261° siedende polymere Verbindung (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 190).

Siedep.: 168—169° (G.); spec. Gew. = 1,129 bei 20° (B.). Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet sich mit Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem Aetznatron entsteht das freie Glycid $C_3H_6O_2$.

Polymeres Glycidacetat $(C_3H_5O_2.C_2H_3O)_x$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; bildet sich auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 191).

Flüssig. Siedep.: 258—261°; spec. Gew. = 1,204 bei 20°. Giebt beim Verseifen mit Natron Diglycid $(C_3H_5O.HO)_2$.

Ester der Polyglycerine s. S. 312.

Butenylglycerintriacetat $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Butenylglycerin und Essigsäureanhydrid bei 150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 834). — Siedep.: 153 bis 155° bei 27 mm; 261,8° (korr.) bei 740,2 mm.

Hexylglycerintriacetate $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O_2)_3$. 1. Ester des Hexylglycerins aus Methylcrotylcarbinol. $C_2H_3O_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).C_2H_4.CH(CH_3).O.C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 192—196° bei 100 mm; spec. Gew. = 1,1087 bei 0°; = 1,0579 bei 55°/0° (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 355).

2. Ester des Hexylglycerins aus Methyläthylallylalkohol $C_2H_5.CH(C_2H_3O_2).C(CH_3)(C_2H_3O_2).CH_2.O.C_2H_3O$. Dickliche Flüssigkeit. Schmeckt aromatisch, bitter. Siedet nicht ganz unzersetzt gegen 270°. Siedet unzersetzt bei 153,8—155,8° bei 21 mm (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 42). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht vollständig verseift, wohl aber durch Kochen mit Barytwasser.

9. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$.

Dialdandiacetat $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$ s. S. 282.

10. Ester der fünfatomigen Alkohole.

Quercitmonoacetat $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 3 Thln. Eisessig auf 120°. Man neutralisirt das Produkt

mit Kali und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 40). — Fest, krystallisirt schwierig.

Diacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Eisessig auf 170° (HOMANN, *A.* 190, 288). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 8—10 Thln. Eisessig und 1—2 % Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 43). — Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Tetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Quercit und 2 bis 3 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN, *A.* 190, 287). — Spröder Firniss. Sehr hygroskopisch.

Pentacetat $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN, *A.* 190, 284; PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 44). — Amorph, sehr bitter schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entwickelt beim Erhitzen im Vakuum auf 270—280° Essigsäure und hinterlässt einen Rückstand $C_6H_9(C_2H_3O)O_4$ (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100°, so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man nur auf 60—80°, so scheint daneben **Chlorhydrintetracetat** $C_6H_7Cl(C_2H_3O_2)_4$ zu entstehen (P.).

Acetat des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ s. S. 285.

11. Ester der sechsatomigen Alkohole.

Mannithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung.* Aus Mannit und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — *Darstellung.* Man erhitzt 6 Stunden lang auf 180° 18 Thle. Mannit mit 80 Thln. Essigsäureanhydrid (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 107). Man erwärmt 1 Thl. Mannit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlorzinks (FRANCHIMONT, *B.* 12, 2059).

Rhombische Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Etwas löslich in heifsem Alkohol, leicht in Eisessig. Schmelzp.: 119°. Rechtsdrehend. Lässt sich im Kohlensäurestrome sublimiren.

Mannitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Mannithexacetat, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf 180° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 110). Das Produkt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die Mutterlaugen verdampft man bei 100° und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den Aether schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, amorph, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich theilweise durch kochendes Wasser. Wird von wässerigen Alkalien bei 100° völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Salpeterschwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Geht bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid theilweise in Mannithexacetat über.

Mannitandiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$. *Bildung.* Aus Mannit und Eisessig bei 200—220° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt beim Verseifen mit Baryt in Essigsäure und Mannitan.

Mannitanhemiacetat $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_5.C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäfs (SCHÜTZENBERGER).

Fest. Schwach rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Verseifen Mannitan.

Isomannidmonoacetat $C_8H_{12}O_5 = C_6H_9O_3.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Acetylchlorid (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 122). — Flüssig. Siedep.: 185—187° bei 25 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Isomanniddiacetat $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8O_2.(O.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei achtstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F.). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 197—198° bei 28 mm.

Dulcitdiacetat $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 Thln. Dulcit in ein kochendes Gemisch von 12 Thln. Essigsäureanhydrid und 120 Thln. Eisessig (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 147). — Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175°. Schwach rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heifsem Wasser und in heifser Essig-

säure, sehr wenig in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. Unlöslich in Chloroform und Aether. Giebt beim Verseifen Dulcit und etwas Dulcitan.

Dulcitandiacetat $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcitdiacetat erhalten, namentlich in höherer Temperatur (200°) (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 158). Die Mutterlaugen dieser Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf 150° erhitzt und dann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet sie hierauf. — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisirt. Schmeckt stark bitter. Schwach rechtsdrehend. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in kaltem Aether. Verbindet sich rasch mit Essigsäureanhydrid zu Dulcitantetracetat und Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcitan und sehr wenig Dulcit.

Dulcitantetracetat $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$. *Bildung.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Dulcithexacetates ebenso isolirt, wie Dulcitandiacetat aus den Rückständen der Darstellung von Dulcitdiacetat (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 160). Weiches Harz, das mit der Zeit krystallisirt. Aeufserst bitter schmeckend. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen durch Alkalien Dulcitan, neben wenig Dulcit.

Dulcitpentacetat $C_{16}H_{24}O_{11} = C_6H_9O(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Dulcitacetochlorhydrin mit Alkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 163° (kor.). In kochendem Alkohol weniger löslich als das Hexacetat. Inaktiv. Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithexacetat. Giebt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan.

Dulcithexacetat $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. *Bildung.* Durch sechsstündiges Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 150). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (kor.). Sublimirbar. Löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem und in Aether, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. Wird von Wasser oder Alkalien verseift, wobei, neben Dulcit, wenig Dulcitan entsteht.

Dulcitacetochlorhydrin $C_{16}H_{23}ClO_{10} = C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Dulcit mit (6—8 Mol.) Acetylchlorid am Kühler (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 154). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten in HCl und Dulcitpentacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

3. Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5.CO_2H$.

Vorkommen. In den Früchten von Gingko biloba (BÉCHAMP, *A.* 130, 364). Im Schweifse. Im Holzessig (ANDERSON, *J.* 1866, 310; BARRÉ, *J.* 1869, 515). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Metacetons mit Chromsäure (GOTTLIEB, *A.* 52, 121) — daher früher Metacetonsäure genannt. Beim Erhitzen von Zucker, Stärke, Mannit, Gummi mit starker Kalilauge (GOTTLIEB). Beim Zerlegen von Aethylcyanid durch Kali (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 300). Beim Gähren des Glycerins mit Hefe (REDTENBACHER, *A.* 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon, in Gegenwart von Alkali (GORUP, *A.* 125, 211). Beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (CHIOZZA, *A.* 86, 262). Aus Akrylsäure und Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 125, 317). Bei der Reduktion von Milchsäure (LAUTEMANN, *A.* 113, 217) oder von Brenztraubensäure (WISLICENUS, *A.* 126, 229) durch HJ. Bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit $KMnO_4$ (NEUBAUER, *A.* 106, 67). Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ zerfällt, in Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure (SEEKAMP, *A.* 133, 253) (siehe Bernsteinsäure). Aus Natriumäthyl und Kohlensäure (WANKLYN, *A.* 107, 125). Beim Erhitzen von Aethyljodid, Zink und trockner Potasche auf 170° (KOLBE, *A.* 113, 298). Aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, *B.* 4, 877); lässt man die Einwirkung bei 160—190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÖLICH, *A.* 202, 290). Beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trocknem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, *B.* 6, 1107). Bei der durch gewisse Spaltpilze bewirkten Gährung von milchsaurem (oder äpfelsaurem) Kalk (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 479; 17, 1190; vgl. STRECKER, *A.* 92, 80).

Darstellung. 1. Durch Oxydation von Propylalkohol. Man mengt 400 g $K_2Cr_2O_7$ mit 11 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, ein erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g H_2O und 500 g H_2SO_4 in kleinen Antheilen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 75). — 2. Aethylcyanid wird mit

Schwefelsäure, welche zuvor mit ⅔ ihres Gewichts Wasser vermischt ist, in kleinen Antheilen versetzt und, nach zwölfstündigem Stehen, sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 148, 251). BECKURTS, OTTO (*B.* 10, 262) wenden auf 1 Thl. Aethylcyanid 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol. H_2SO_4 und 2 Vol. H_2O an. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt. — 3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in HJ übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man vier Stunden lang am Rückflufskühler, giebt das 100 g betragende Destillat in die Retorte, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. Man wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FREUND, *J. pr.* [2] 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässeriger Milchsäure mit Jod und (rothem) Phosphor (?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei — 23° bis — 24° (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 295). Siedep.: 140,7° (kor.); spec. Gew. = 0,9961 bei 19° (LINNEMANN, *A.* 160, 217). Siedep.: 137,5—138,5° bei 744,5 mm; spec. Gew. = 1,0154 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 680. Siedep.: 140,9°; spec. Gew. = 1,0168 bei 0° (ZANDER, *A.* 224, 61); Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 174. Siedep.: 56,5° bei 21,31 mm; 63,5° bei 31,34 mm; 68,8° bei 41,7 mm; 70,4° bei 47,3 mm; 75,5° bei 65,0 mm; 79,8° bei 90,0 mm; 139,4° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 99). Kritische Temperatur: 339,9° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

Salze (Propionate): WRIGHTSON, *A.* 90, 45; STRECKER, *A.* 92, 80; SESTINI, *Z.* 1871, 34; FITZ, *B.* 13, 1312; 14, 1084. — Die Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten. Charakteristisch für die Propionsäure sind die Krystallformen ihres Baryumsalzes und des Doppelsalzes von essigsaurem und propionsaurem Baryum.

$NH_4.C_3H_5O_2$ und $NH_4.C_3H_5O_2.C_3H_6O_2$ (SESTINI). — $Na.\bar{A}$. Löslich in 30—34 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 42 Thln. bei 20°. Hält $1H_2O$ (STR.). — $K.\bar{A}$ (STR.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in 1,87 Thln. Wasser bei 17° (LINNEMANN, *A.* 160, 220). — $Ca.\bar{A}_2 + Sr.\bar{A}_2$. Tetragonale Pyramiden (FITZ). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen, löslich in 1,67 Thln. Wasser von 17° (L.). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 692). — $4Mg.\bar{A}_2 + 5Ba.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle (FITZ). — $Ca.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (F.). — Doppelsalz mit Baryumacetat. $Ba(C_2H_3O_2)_2 + 5Ba(C_3H_5O_2)_2$ (FITZ, *B.* 11, 1897). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 604). — $Pb.\bar{A}_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich. — Verdunstet man wässerige Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, ein basisches Salz $3Pb(C_3H_5O_2)_2.4PbO$ ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt dasselbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei 14° in 8 bis 10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Akrylsäure) (LINNEMANN). — $4Mg.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle (F.). — $Ca.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2$. Tetragonale Krystalle (F.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $4Ca.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem (FITZ, *B.* 14, 1085). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; SCHABUS, *J.* 1854, 441). — $Ag.\bar{A}$. Blätter oder Nadeln, löslich in 119 Thln. Wasser bei 18°. (L.).

Methylester $C_4H_8O_2 = C_3H_5O_2.CH_3$. Siedep.: 79,5°; spec. Gew. = 0,9578 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344). Siedep.: 79,9° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,9384 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 684. Spec. Gew. = 0,93725 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 313. Siedep.: 78,5—79,5° bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,84225 bei 78,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 4,289$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

Aethylester $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. Propionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von 95 %) (SESTINI). — Siedep.: 98,8° (kor.); spec. Gew. = 0,9139 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 291), = 0,8964 bei 16° (LINNEMANN. Siedep.: 98,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,9114 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Spec. Gew. = 0,91238 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 317. Siedep.: 98,8—99° bei 756,9 mm; spec. Gew. = 0,7962 bei 98,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64; Kapillaritätskonstante beim Siedep.: $a^2 = 3,980$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78). Natrium erzeugt Propionylpropionsäureester $(C_3H_5O).C_3H_4O_2.C_2H_5$.

α-Chloräthylester $C_3H_5O_2.CHCl.CH_3$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Propylester $C_6H_{12}O_2 = C_3H_5O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 122,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8885 bei 13° (LINNEMANN, *A.* 161, 31); = 0,9022 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 271). Siedep.: 122,2° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 687. Spec. Gew. = 0,90192 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 321. Siedep.: 121—122° bei 760,2 mm; spec. Gew. = 0,76815 bei 121,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Kapillaritätskonstante beim Siedep.: $a^2 = 3,804$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

2. Isopropylester. Siedep.: 109—111° bei 749,7 mm; spec. Gew. = 0,8931 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL.

Butylester $C_7H_{14}O_2 = C_3H_5O_2.C_4H_9$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 146° (kor.); spec. Gew. = 0,8828 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 194).

2. Isobutylester. Siedep.: 135,7°; spec. Gew. = 0,8926 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283). Siedep.: 136,8° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8887 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Spec. Gew. = 0,887 595 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 326. Siedep.: 137—137,3° bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7474 bei 137°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,544$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Isoamylester $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 160,2° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,887 672 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 330. Siedep.: 160—161° bei 762,8 mm; spec. Gew. = 0,7295 bei 160,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: $a^2 = 3,459$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Aethylendipropionat $C_8H_{14}O_4 = C_2H_4(C_3H_5O_2)_2$. Flüssig. Siedep.: 210,5—212° (kor.); spec. Gew. = 1,05440 (bei 15°); = 1,04566 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 505).

Aethylidendipropionat $C_2H_4(C_3H_5O_2)_2$, siehe Aldehyd C_2H_4O.

Aethylidenacetopropionat $C_2H_4(C_2H_3O_2)(C_3H_5O_2)$ siehe Aldehyd C_2H_4O.

4. Buttersäuren $C_4H_8O_2$.

1. **Normale** $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras* [1823] 115). Die Butter enthält 2% buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im Schweifs (SCHOTTIN, *J.* 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, *A.* 69, 196). Im Dickdarminhalte, in den festen Exkrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben (PELOUZE, *J.* 1856, 716). Als Buttersäurehexylester im Oele der Früchte von Heracleum giganteum. Die Früchte von Pastinaca sativa enthalten Buttersäureoktylester. — *Bildung.* Buttersäure tritt häufig bei Fäulniss und Gährungen in neutralen Flüssigkeiten auf und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85; ILJENKO, *A.* 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert bei der Fäulniss essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, *A.* 52, 291). Milchsaurer Kalk geht, bei Gegenwart von Käse oder Fleisch, in buttersauren Kalk über, wobei CO_2 und H entweichen: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$. Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLONE). Bei der Gährung des mit Calciumcarbonat versetzten Glycerins durch einen Schizomyceten entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348). Die Albuminate geben bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, *A.* 64, 68) und die Fette bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 49). Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, *A.* 70, 89). Löst man Natrium in Essigäther und behandelt das Produkt mit Aethyljodid, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218, indem zunächst Aethylacetylessigäther gebildet wird, welcher mit freiem Essigäther und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumacetat umsetzt. $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.ONa = 2C_2H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaC_2H_3O_2$ (GEUTHER, *J.* 1868, 514). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 306). $C_2H_5O.Na + C_2H_3O_2.Na + CO = Na.C_4H_7O_2 + Na.CHO_2$. Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf 250—280° entsteht, neben anderen Produkten, Buttersäure (LIUBAWIN, *Ж.* 12, 134). — *Darstellung.* Durch Gährung von milchsaurem

5 kg Reis (oder Stärke) werden mit 60 l Wasser einige Stunden gekocht. Nach kalten giebt man 60 g Malz in 2 l Milch zerrührt, 1 kg fein zerschnittenes Fleisch g Kreide hinzu. Das Gemenge bleibt einige Wochen bei 25—30° unter zeitweiligem en stehen (GRILLONE, *A.* 165, 127). Hat die Gasentwicklung aufgehört, so filtrirt d kocht das Filtrat. Hierbei fällt Calciumbutyrat nieder, während Acetat und it in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird siedend heifs abfiltrirt und mit konc.

HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes mit Soda, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die rohe Buttersäure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen Capronsäure ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei ausscheidende Kalksalz wird abgeschöpft und mit Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146).

100 g Kartoffelstärke werden mit 2 l Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak und 50 g kohlensaurer Kalk und eine Spur des Bacillus subtilis gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den Bacillus subtilis gewinnt man durch Bewegen einer Hand voll Heu in ¼ l Wasser und fünf Minuten langes Kochen der abgeseihten Flüssigkeit (FITZ, *B.* 11, 52). — Stärkekleister (aus 2 kg Stärke und 60 l Wasser bereitet) wird mit 600 g fein zerschnittener, frischer, blutfreier Kalbsleber vermengt und bei 35—40° sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden fügt man 1½ kg Kreide hinzu. Die Gährung ist in vierzehn Tagen vollendet (PŘIBRAM, *J.* 1879, 614).

Der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre Dämpfe einen unangenehmen Geruch. Erstarrt bei —19° blätterig und schmilzt bei —2 bis +2° (LINNEMANN); bei —4,5 bis —2° (ZANDER). Siedep.: 162,3° kor. (LINNEMANN, *A.* 160, 228); 163,2° bei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI). Siedep.: 63,5° bei 10,06 mm; 75,2° bei 21,48 mm; 81,4° bei 31,94 mm; 87,5° bei 43,12 mm; 89,8° bei 48,9 mm; 161,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Siedep.: 161,5—162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 19). Siedep.: 162,3°; spec. Gew. = 0,9746 bei 0°; Volumen bei t (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0010013 \cdot t + 0{,}0_6 80271 \cdot t^2 + 0{,}0_8 35882 \cdot t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 64). Spec. Gew. = 0,9886 bei 0°; = 0,9580 bei 14° (L.). Spec. Gew. = 0,8141 bei 161,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 15). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim anhaltenden Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Durch koncentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (GRÜNZWEIG; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Propylbutyrat und wenig Aethylbutyrat auf (VEIEL, *A.* 148, 164). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu CO_2 verbrannt (R. MEYER, *A.* 219, 241). Beim Glühen mit Zinkstaub liefert Buttersäure: Wasserstoff, CO, C_3H_6 und Ketone (darunter Butyron) (JAHN, *M.* 1, 703). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166.

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man bindet die Säuren an Baryt und behandelt die trockenen Barytsalze mit absolutem Alkohol. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 30° 0,055 Thle. Baryumformiat, 0,284 Thle. Acetat, 2,61 Thle. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUCK, *Fr.* 10, 185). Siehe auch propionsaures Blei S. 400.

Salze (Butyrate): CHEVREUL; PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 248. — $Na.C_4H_7O_2$ (CH.). — K.A (CH.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallisirt, bei freiwilliger Verdunstung, in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 203); 1 Thl. Salz löst sich bei 14° in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 177). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 19,4 Thle.; bei 20° — 17,56; bei 40° — 15,92; bei 60° — 15,05; bei 65—80° — 15,0; bei 85° — 15,04; bei 100° — 15,81 Thle. wasserfreies Salz (HECHT, *A.* 213, 72). Beim Kochen der kaltgesättigten wässerigen Lösung werden 23% der bei 0° gelösten Menge gefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Ausscheidung beginnt bereits bei 30°. — $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Auflösung von $CaCl_2$ in Buttersäure (LIEBEN, *M.* 1, 926). — Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei längerem Liegen über Schwefelsäure alles Wasser und 1 Mol. Buttersäure. — $CaCl_2 + 4C_4H_8O_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von $CaCl_2$ in Buttersäure über Kalk (LIEBEN). — Nadeln oder Krusten. — $Sr.\bar{A}_2$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 39,2 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallisirt wie das Calciumsalz. Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.). — $Ba\bar{A}_2 + Ca\bar{A}_2$. Reguläre Oktaëder (FITZ, *B.* 13, 1314). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 10,7 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen ein basisches Salz ab. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 130°) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; BULK, *A.* 139, 66). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krystallisirt mit $1H_2O$ triklin (ALTH, *A.* 91, 176). — $Cu.\bar{A}_2 + 2Cu(AsO_2)_2$ (WÖHLER, *A.* 94, 44). — $Ag.\bar{A}$. Krystallisirt beim Erkalten der wässerigen Lösung in Nadeln, beim

freiwilligen Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,413 Thle. Salz (G.); 1 Thl. Salz löst sich in 200 Thln. Wasser bei 14° (L., Z.).

Buttersäureester. 1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$. Siedep.: 101°; spec. Gew. = 0,9475 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344). Siedep.: 102,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,91939 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 314. Siedep.: 102—102,5° bei 761,3 mm; spec. Gew. = 0,8054 bei 102°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 4,036 (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Aethylester $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 119,9° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8978 bei 18° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 178). Spec. Gew. = 0,89957 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 318. Siedep.: 119,5—120° bei 759,4 mm; spec. Gew. = 0,7704 bei 119,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,776 (R. SCHIFF, *A.* 223, 80).

Chloräthylester $C_6H_{11}ClO_2$. 1. α-Chloräthylester $C_4H_7O_2.CHCl.CH_3$ siehe Acetaldehyd.

2. β-Chloräthylester (Butyrochlorhydrin) $C_4H_7O_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glykol, Buttersäure und HCl-Gas bei 100° (SIMPSON, *A.* 113, 119). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

Propylester $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 142,7° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 33); = 0,89299 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient; ELSÄSSER, *A.* 218, 322. Siedep.: 143—144° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,7461 bei 143°/4° (R. SCHIFF, 220, 333). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,621 (R. SCHIFF, *A.* 223, 80).

2. Isopropylester. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°, = 0,8652 bei 13° (SILVA, *A.* 153, 135). Spec. Gew. = 0,9027 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 690.

Butylester $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$. 1. Normalbutylester. Siedep.: 164,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12° (LINNEMANN, *A.* 161, 195). Siedep.: 165,5° bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,8885 bei 0°, = 0,8717 bei 20°; = 0,8579 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 170).

2. Isobutylester. Siedep.: 156,9° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,8798 bei 0°; 0,8664 bei 16° (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 207). Spec. Gew. = 0,887595 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 326. Siedep.: 157—158° bei 763,2 mm; spec. Gew. = 0,7269 bei 157°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 333). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,361 (R. SCHIFF, *A.* 223, 81).

Isoamylester $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 178,6° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,882306 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 331.

Hexylester (aus Heracleumöl) $C_{10}H_{20}O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_{13}$. Siedep.: 201—206° (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 198).

Oktylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_4H_7O_2.C_8H_{17}$. *Vorkommen.* Im Oele der Früchte von Pastinaca sativa (RENESSE, *A.* 166, 80). Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°, = 0,8692 bei 15°.

Cetylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_4H_7O_2.C_{16}H_{33}$. Schmelzp.: 20°; Siedep.: 260—270° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,856 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 285).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylester $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_5$. Flüssig. Siedep.: 140° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 296); 145° (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 360).

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenmonobutyrat $C_6H_{12}O_3 = OH.C_2H_4.C_4H_7O_2$. *Bildung.* Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 267). — Siedep.: 220°. Unlöslich in Wasser.

Dibutyrat $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$ (WURTZ, *A. ch.* [3] 55, 434). Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

Aethylidendibutyrat $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3.CH(OC_4H_7O)_2$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Acetobutyrin $C_8H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2).C_2H_4(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorhydrin und buttersaurem Silber (SIMPSON, *A.* 113, 117). Aus Aethylenmonoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO), neben Acetochlorhydrin. Siedep.: 212°.

Aethylidenacetobutyrat $CH_3.CH(OC_2H_3O)(OC_4H_7O)$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Glycerinmonobutyrin $C_7H_{14}O_4 = (OH)_2C_3H_5(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 90). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben mischen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von fünf oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

Butyrodichlorhydrin $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_4H_7O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Butyrylchlorid bei 100° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Siedep.: 226—227° bei 738 mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

Dibutyrin $C_{11}H_{20}O_5 = CH_2(C_4H_7O_2).CH(OH).CH_2(C_4H_7O_2)$. *Bildung.* Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 92). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

Tributyrin $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5(C_4H_7O_2)_3$. *Vorkommen.* Im Butterfett (CHEVREUL). — *Darstellung.* Man kocht 60 Stunden lang Glycerin mit (3 Mol.) Buttersäure (LEBEDEW, *H.* 6, 150). — Butterartige Masse. Nicht unzersetzt flüchtig (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 94). Siedet unzersetzt bei 285°; spec. Gew. = 1,052 (bei 22°) (LEBEDEW), = 1,056 (bei 8°) (B.).

Quercitmonobutyrat $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{11}(C_4H_7O)O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und (2—3 Thln.) Buttersäure bei 100—115° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 48). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser.

Tributyrat $C_{18}H_{30}O_8 = C_6H_9(C_4H_7O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und 10—15 Thln. Buttersäure bei 150—160° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 50). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

Pentabutyrat $C_{26}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O_2)_5$. *Bildung.* Aus dem Tributyrat und 20 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 51). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

Mannitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Mannit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 319). — Halbflüssige Masse mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Mannitantetrabutyrat $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8(C_4H_7O)_4O_5$. Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 319). — Flüssig.

Dulcitandibutyrat $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 210). — Oelig, sehr leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Giebt beim Verseifen Dulcitan.

2. **Isobuttersäure** $(CH_3)_2.CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Benzoësäure, im Johannisbrot (Früchte von Siliqua dulcis) (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 193; vgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 177). In der Wurzel von Arnica montana (SIGEL, *A.* 170, 345). Im Römisch-Kamillenöl (KOPP, *A.* 195, 85), als Isobuttersäure-Isobutylester (?) (KÖBIG, *A.* 195, 96). In den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1029). — *Bildung.* Aus Isopropylcyanid und Kali (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361). Bei der Einwirkung von zwei Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des Produktes mit Methyljodid entsteht Isobuttersäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 337). Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässerigen Lösung von normalbuttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, *A.* 181, 126). — *Darstellung.* In ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 200 g H_2SO_4 und 1 l H_2O werden, unter beständigem Kühlen, 40 g Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g H_2SO_4 und 1500 g H_2O und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes $K_2Cr_2O_7$ ein. Die gebildete Aetherschicht (Isobuttersäure-Isobutylester) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali (55 Thle. auf 100 Thle. des Esters) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser versetzt ist. Das trockene Kalisalz übergiefst man mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Wasser und fügt allmählich koncentrirte Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 366).

Der Buttersäure ähnlich, aber weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155,5°; spec. Gew. = 0,9697 bei 0° (PIERRE, PUCHOT); = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 162, 9); = 0,9208 bei 50°; = 0,8965 bei 100° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 153,5—153,8° bei 750,3 mm. (BRÜHL, *A.* 200, 180). Siedep.: 57,5° bei 11,36 mm; 69,2° bei 18,14 mm; 78,8° bei 39,36 mm; 85° bei 61,4 mm; 152° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Spec. Gew. = 0,8087 bei 153°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105). Siedep.: 154—154,2°; spec. Gew. = 0,9651 bei 0°. Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_3 94796 \cdot t + 0{,}0_5 23708 \cdot t^2 - 0{,}0_8 31475 \cdot t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 77). Löst sich in 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich auch mit wenig Wasser mischt (L.). — Beim Erhitzen mit Chromsäurelösung auf 140° werden CO_2 und Aceton gebildet (POPOW, *Z.* 1871, 4) und daneben

Essigsäure (GRÜNZWEIG, SCHMIDT, *B.* 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht α-Oxyisobuttersäure. Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation: Diisopropylketon, das Keton $CH_3.CO.C(CH_3)_3$, Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei 150—152° siedende, pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit $C_7H_{14}O$ (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). Liefert bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure etwas Dinitroisopropan.

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — Mg.A_2 (bei 100°) (MARKOWNIKOW). — Ca.$\bar{A}_2$ + 5H_2O. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 36 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). — Sr.$\bar{A}_2$ + 5H_2O. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,1 Thle. wasserhaltiges Salz (G.). — Ba.$\bar{A}_2$ + ½H_2O. Monokline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316; *J.* 1881, 764). — Doppelsalz mit Baryumacetat $C_4H_7O_2.Ba.C_2H_3O_2$ + ½H_2O (FITZ). — Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Thle. krystallisirtes Salz (G.). In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (R. MEYER, *B.* 11, 1790). — Pb.$\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, löslich in 11 Thln. Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (M.). — Ag.$\bar{A}_2$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,928 Thle. bei 16° (G.).

Methylester $C_5H_{10}O_2 = C_4H_7O_2.CH_3$. Siedep.: 92,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,911 181 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 332. Siedep.: 92,1° bei 760,7 mm; spec. Gew. = 0,8049 bei 92,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 333). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,965 (R. SCHIFF, *A.* 223, 81). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 682.

Aethylester $C_6H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 110,1° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,890 367 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 333. Siedep.: 110,1° bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7681 bei 110,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,692 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82).

Propylester $C_7H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 133,9° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,884 317 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 334. Siedep.: 134,8—135,4° bei 760,3 mm; spec. Gew. = 0,7446 bei 134,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 333). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,544 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 689.

2. Isopropylester. Siedep.: 118—121° bei 727 mm; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 691.

Isobutylester $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$. Siedep.: 146,6° bei 760 mm (SCHUMANN); 147,5° (SCHMIDT, *B.* 7, 1362); spec. Gew. = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). Spec. Gew. = 0,874 957 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 335. Siedep.: 148,5—149,5° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7249 bei 148,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Siedep.: 41° bei 9,3 mm; 51,3° bei 18,1 mm; 62,4° bei 32,5 mm; 70,5° bei 50 mm; 75,2° bei 67,26 mm; 147,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 89). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,368 (R. SCHIFF, *A.* 223, 82). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1693.

Isoamylester $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 168,8° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,875 965 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 336.

5. Säuren $C_5H_{10}O_2$.

1. **Normale Valeriansäure** (Propylessigsäure) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 58). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1358).

Bildung. Aus normalem Butylcyanid und Aetzkali (LIEBEN, ROSSI). Durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Aethyljodid und Silber auf 150—180° (SCHNEIDER, *Z.* 1869, 342). Bei der Oxydation von α-Normaloxycapronsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840; vgl. LEY, *B.* 10, 231). Beim Erhitzen von β-Acetylpropionsäure $C_5H_8O_3$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor auf 150—200° (KEHRER, TOLLENS, *A.* 206, 236) oder beim Behandeln dieser Säure mit Natriumamalgam (Darstellung von Valeriansäure) (WOLFF, *A.* 208, 110). Bei der Gährung von milchsaurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, *B.* 13, 1309; 14, 1084). Beim Erhitzen von Propylmalonsäure (JUSLIN, *B.* 17, 2504). Beim Erhitzen des Anhydrids der γ-Oxyvaleriansäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor auf 220—250° (FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 346).

Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184—185° bei 736 mm; spec. Gew. = 0,9577 bei 0°, = 0,9415 bei 20°, = 0,9284 bei 40°, = 0,9034 bei 99,3° (LIEBEN, ROSSI). Siedep.: 185,4°; spec. Gew. bei 0° = 0,9562; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_3 94728 . t + 0,0_5 59172 . t^2 + 0,0_8 30209 . t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 65). 1 Vol. Säure löst sich bei 16° in 27 Vol. Wasser (L., R.).

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$. Blättchen; ist bei 70° am schwersten löslich in Wasser; bei 20° enthalten 100 Thle. Lösung 8,08 Thle. wasserfreies Salz. Hält $1\frac{1}{2}H_2O$ (SCHORLEMMER, *A.* 161, 270). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung halten bei 10° 16,91 Thle. Salz. Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (SCHORLEMMER). — $Zn.\bar{A}_2$. Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24—25° 2,54 Thle. Salz. — $Mn.\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser viel leichter löslich, als in heifsem. — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. — Kleine Blättchen (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 96). Schwer löslich in Wasser (KEHRER, TOLLENS).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 144,6° bei 736,5 mm; spec. Gew. = 0,894 bei 0°, = 0,8765 bei 20°, = 0,8616 bei 40° (L., R., *A.* 165, 117).

2. **Isovaleriansäure** (Isopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 257). *Vorkommen.* Im Thrane von Delphinus globiceps und von Delphinus phocoena („Phocensäure") (CHEVREUL s. dessen *recherches corps gras* [1823] 99). In der Wurzel von Valeriana officinalis (GROTE, *Berz. Jahresb.* 11, 225; TROMMSDORFF, *A.* 4, 229), von Angelica Archangelica (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 328), in den Beeren und der Rinde von Viburnum opulus (CHEVREUL; MORO, *A.* 55, 330). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (DUMAS, STAS, *A.* 33, 156; 35, 143). Beim Behandeln von Athamantin mit Kali oder Salzsäure (SCHNEDERMANN, WINCKLER, *A.* 51, 324). Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten Käse (ILJENKO, *A.* 63, 269). Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 7) und Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 71) mit Chromsäure. Aus Isobutylcyanid und Kali (ERLENMEYER, *A. Spl.* 5, 337). Aus Essigäther, durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 84). — *Darstellung.* Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, theils durch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (Ac. valerianicum e radice) wird die Wurzel mit Wasser unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (HAGER) destillirt. Es geht eine wässerige Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird die Valeriansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit starker Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle. $K_2Cr_2O_7$ werden in einer Retorte mit 45 Thln. Wasser übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thln. H_2SO_4 sehr langsam eingetragen (LAWROW, JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, Isoamylisovalerianat) ab. — Bei Arbeiten in kleinem Mafsstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g $K_2Cr_2O_7$ und 105 g H_2SO_4) in eine Retorte, giefst den Amylalkohol hinzu und kocht am Rückflusskühler (ERLENMEYER). — Man mischt 3,5 l Wasser mit 1 kg $K_2Cr_2O_7$ und 1 l Fuselöl und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g H_2SO_4 und 800 g Wasser hinzu. Man lässt 12—24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesentlich isovaleriansaures Isoamyl) ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175—192° Uebergehende wird getrennt aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thln. Wasser gelöst ist, zersetzt (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 29, 229).

Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. Siedep.: 176,3° (kor.) bei 760 mm (KOPP, *A.* 95, 310); 174,1° bei 724 mm (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedep.: 72,4° bei 10,48 mm; 78,4° bei 14,9 mm; 90,0° bei 27,28 mm; 99,2° bei 45,92 mm; 105,8° bei 71,94 mm; 173,7° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (ERLENMEYER); 0,931 bei 20°. Löst sich in 23,6 Thln. Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ($CaCl_2$) ausgeschieden. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (ERLENMEYER). $C_5H_{10}O_2 + O_9 = 3CO_2 + C_2H_4O_2 + 3H_2O$. Liefert bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure α-Methyloxybernsteinsäure, neben wenig Nitrovaleriansäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374; BREDT, *B.* 14, 1782). Wendet man Isovaleriansäure aus Valerianawurzel an, so entsteht daneben noch eine sehr kleine Menge Dinitroisopropan, während mit Säure aus Fuselöl etwas Dinitrobutan $CH_3.C(NO_2)_2.C_2H_5$ gebildet wird. Bei der Elektrolyse einer koncentrirten wässerigen Lösung des Kaliumsalzes treten CO_2, H, Diisobutyl, Isobutylen und etwas Isobutylisovalerianat (?) auf (KOLBE, *A.* 69, 259). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat bei 160° entstehen die Säuren: $C_7H_{14}O_2$, $C_{11}H_{18}O_2$ (?), $C_{13}H_{20}O_2$ (?), $C_{23}H_{30}O_2$ (?), Mesitylensäure $C_9H_{10}O_2$ und die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (Siedep.: 200—210°), $C_{27}H_{46}O$ (?) (Siedep.: 240—260°), $C_{45}H_{66}O$ (?) (Siedep.: oberhalb 360°) (LOOS, *A.* 202, 321). Verhalten gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 166.

Ein übersaures Ammoniaksalz $NH_4.C_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ wird in der Medicin benutzt. Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren leicht (LESCOEUR, *Bl.* 27, 104). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser leicht löslich (BARONE, *A.* 165, 120). — $Sr.\bar{A}_2$. Blätter (STALMANN, *A.* 147, 131). — $Ba.\bar{A}_2$. Trikline Blättchen. 100 Thle.

einer wässerigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (ERLENMEYER). Zn.$\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 90—100 Thln. kaltem Wasser. Officinell. — Zn.$\bar{A}_2$.$2NH_3$ (LÜTSCHAK, *B.* 5, 30). $Bi_2(C_5H_9O_2)_2(OH)O_2 + H_2O$ (?) (WITTSTEIN, *J.* 1847/48, 558). — $Bi_6(C_5H_9O_2)_4(OH)_8O_3$ (SCHACHT, *J.* 1873, 572). — $Fe(C_5H_9O_2)_3$, — $Fe(C_5H_9O_2)_2(OH)$, $Fe_6(C_5H_9O_2)_5(OH)O_6$ (?) (LUDWIG, *J.* 1861, 433). — $Fe_4(C_5H_9O_2)_7(OH)_5$ (WITTSTEIN; RIECKHER, *J.* 1847/48, 557).

Cu.$\bar{A}_2$ + H_2O. Monokline Krystalle (ALTH, *A.* 91, 176; SCHABUS, *J.* 1854, 442). Ag.$\bar{A}$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,185 Thle. (ERLENMEYER).

1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 116,2° (KOPP); 116,7° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,900650 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 314. Siedep.: 115,5—116° bei 755,1 mm; spec. Gew. = 0,7803 bei 115,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 331). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,858 (R. SCHIFF, *A.* 223, 83).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 134,3° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8882 bei 0°; = 0,8717 bei 18° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 85). Spec. Gew. = 0,88514 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 318. Siedep.: 133—134° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,7498 bei 133°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,600 (R. SCHIFF, *A.* 223, 83). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Divalerylen-Divaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$, isovaleryl-isovaleriansaures Aethyl $C_{12}H_{22}O_3$ und ölige Produkte: $(C_{10}H_{17})_2O$ (Siedep.: 180—190°); — Aethylisoamylvaleral $C_{12}H_{26}O_2$ (Siedep.: 200—210°) u. a., wahrscheinlich dieselben Oele, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, *Z.* 1866, 461).

α-Chloräthylester $C_5H_9O_2.CHCl.CH_3$ s. Acetaldehyd C_2H_4O.

Propylester $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 155,9° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,880915 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 328. Siedep.: 155,5—156° bei 760,5 mm; spec. Gew. = 0,7300 bei 155,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 334). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,459 (R. SCHIFF, *A.* 223, 84).

2. Isopropylester. Siedep.: 142° bei 756 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei 0°; = 0,8538 bei 17° (SILVA, *A.* 153, 136).

Dichlorpropylester $C_5H_9O_2.C_3H_5Cl_2$ s. Isovalerodichlorhydrin S. 408.

Isobutylester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. Siedep.: 168,7° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,873599 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: ELSÄSSER, *A.* 218, 328.

Isoamylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 190,3° bei 748 mm; spec. Gew. = 0,8700 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348); = 0,832 bei 50,7°; = 0,787 bei 100° (PIERRE, PUCHOT). Siedep.: 72,8° bei 10,96 mm; 82,5° bei 16,70 mm; 84,0° bei 17,36 mm; 100,7° bei 40 mm; 105° bei 50,58 mm; 112,2 bei 80 mm; 194° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 85). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole $C_9H_{20}O$ (Siedep.: 205—212°), $C_{10}H_{22}O$ (Siedep.: 225—235°), $C_{11}H_{24}O$ (Siedep.: 245—255°), $C_{12}H_{26}O$ (Siedep.: 265—275°) (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

Oktylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,8624 bei 16° (ZINCKE, 152, 6).

Cetylester $C_{21}H_{42}O_2 = C_5H_9O_2.C_{16}H_{33}$. Fettartige Masse. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 280—290° bei 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei 20° (DOLLFUS, *A.* 131, 286).

2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$.

Allylester $C_8H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_3H_5$. Flüssig. Siedep.: 162° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 296).

3. Ester der mehratomigen Alkohole.

Aethylenmonoisovalerat $C_7H_{14}O_3 = OH.C_2H_4.C_5H_9O_2$ (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 268). Siedep.: 240°.

Diisovalerat $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$ (LOURENÇO). Siedep.: 255°.

Acetoisovalerat (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 272). Siedep.: 230°.

Aethylidendiisovalerianat $CH_3.CH(O.C_5H_9O)_2$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Aethylidenacetoisovalerianat $CH_3.CH(OC_2H_3O)(OC_5H_9O)$ s. Aldehyd C_2H_4O.

Trimethylendiisovalerianat $C_{13}H_{24}O_4 = CH_2(CH_2.O.C_5H_9O)_2$. Siedep.: 269—270° (kor.); spec. Gew. = 0,980 bei 12° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 498).

Glycerinisovalerin $C_8H_{16}O_4 = (OH)_2C_3H_5(C_5H_9O_2)$. Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (BERTHELOT, s. dessen *Chim. org. synth.* 2, 84).

Isovalerodichlorhydrin $C_8H_{14}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_5H_9O_2).Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Siedep.: 245° (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei 11°.

Diisovalerin $C_{13}H_{24}O_5 = (OH)C_3H_5(C_5H_9O_2)_2$. *Bildung.* Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (BERTHELOT, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 85). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

Triisovalerin $C_{18}H_{32}O_6 = C_3H_5(C_5H_9O_2)_3$. *Vorkommen.* Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (CHEVREUL). — *Bildung.* Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (BERTHELOT, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 87).

Die im Nachstehenden beschriebenen Säuren sollten theoretisch mit Isovaleriansäure identisch sein. Da sie aber (in den Salzen) einzelne Abweichungen von dieser Säure zeigen, so sind sie, je nach ihrer Abstammung, gesondert abgehandelt.

a. Isobutylameisensäure. *Darstellung.* 300 g Isobutyljodid werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann mit 150 g KCy in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt vom KJ ab, destillirt und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, HELL, *A.* 166, 266; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 92).

Siedep.: 171—172° bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Spec. Gew. = 0,9471 bei 0°; = 0,9307 bei 19,7° (E.; H.), = 0,93087 bei 17,4° (S.; S.). Optisch inaktiv. Die Salze reagiren, in wässeriger Lösung, meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger, und zwar im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S., S.). Isobutylameisensäure wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu β-Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ oxydirt.

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich beständig. — $Ba(C_5H_9O_2)_2$. Trikline Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 96,1 Thle. Salz (E.; H.). — $Zn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Mn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Cu(C_5H_9O_2)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_5H_9O_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Thle. Salz (E.; H.).

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 116—117° bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0,885465 bei 17° (SCHIMDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 101).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 134—135° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

b. Isopropylessigsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 151). $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2 - CO_2 + (CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$. Flüssig. Siedep.: 174°. Inaktiv. — Das Baryumsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99%. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser bei 20° 0,192 Thle.

c. Säure im Harzöl. Bei der Destillation des Fichtenharzes geht mit den Kohlenwasserstoffen ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure über (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 253). Man schüttelt das Destillat mit Natron, fällt die Natronlösung mit HCl und destillirt die freien Säuren. Das Destillat neutralisirt man mit $CaCO_3$ und erhält dann zunächst eine Krystallisation des Buttersäuresalzes.

Die Valeriansäure im Harzöl gleicht sehr der Isovaleriansäure, unterscheidet sich von dieser aber durch das Zinksalz. Siedep.: 173—175°. Spec. Gew. = 0,941 bei 16°.

$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem. Fällt beim Erwärmen der Lösung in Flocken aus.

Methylester. Siedep.: 114—116° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8908 bei 0° (RENARD).
Aethylester. Siedep.: 131—133° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8743 bei 0° (RENARD).
Isoamylester. Siedep.: 182—184° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8633 bei 0° (RENARD).

3. **Methyläthylessigsäure** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (R. MÜLLER, *B.* 14, 2476). — *Bildung.* Aus Tiglinsäure und HJ bei 160° (BERENDES, *A.* 191, 117). Beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam, in saurer Lösung (PAGENSTECHER, *A.* 195,

118). Aus Jodmethyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$ mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, *A.* 208, 256). Methyläthylmalonsäure $CH_3.C(C_2H_5).(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle Methyläthylacetessigäther $CH_3.CO.C(CH_3.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumalkoholat entsteht Methyläthylessigsäureäthylester (SAUR, *A.* 188, 257).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropylessigsäure und Methyläthylessigsäure (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 301; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropylessigsäure ist sechsmal weniger löslich als das der Methyläthylessigsäure.

Dünnflüssig. Siedep.: 177° (i. D.). Riecht schwach nach Isovaleriansäure. Wird bei —19° nicht fest. Spec. Gew. = 0,938 bei 24°/17,5° (SAUR), = 0,941 bei 21° (PAGENSTECHER). Inaktiv. Geht bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in α-Oxymethyläthylessigsäure $(C_2H_5)C(CH_3)(OH).CO_2H$ über.

$Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. In heißem Wasser löslicher als in kaltem (P.).

$Ba.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph, gummiartig (SCHMIDT). — $Zn.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (SCHMIDT). — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag; in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch leichter als in heißem (SCHM.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. Krystallisirt aus Wasser (P.). Löslich in 174 Thln. Wasser (ELTEKOW, *Ж.* 9, 176), in 88,6 Thln. Wasser von 20° (CONRAD, BISCHOFF).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 133,5 (i. D.) (PAGENSTECHER, *A.* 195, 120). Spec. Gew. = 0,8695 bei 22°/17,5° (SAUR, *A.* 188, 262).

4. **Trimethylessigsäure** $(CH_3)_3.C.CO_2H$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinolcyanid und rauchender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 165, 322; 170, 151; 173, 355). Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 146, 826).

Reguläre Krystalle; Schmelzp.: 35,3—35,5°; Siedep.: 163,7—163,8° (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei 50°; löslich in 45 Thln. Wasser bei 20°.

Salze: BUTLEROW, *A.* 173, 359. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber charakteristisch sind. — $Na.C_5H_9O_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz $KC_5H_9O_2.2C_5H_{10}O_2$ wird durch Versetzen der freien Säure mit koncentrirter Potaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisirt in Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich löslich (B.). Hält $1H_2O$ (F., S.). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Flache Prismen. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in Schuppen ab. 100 Thle. wässeriger Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die kalt gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). — $Pb.\bar{A}_2$. Fällt aus mäßig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zersetzt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz $Pb(C_5H_9O_2)_2.C_5H_{10}O_2$, das in Nadeln krystallisirt. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisiren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen.

Methylester $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$. Siedep.: 100—102° (BUTLEROW, *A.* 173, 372).

Aethylester $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 118,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,875 bei 0° (BUTLEROW, *A.* 173, 372).

Trimethylcarbinolester $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2.C_4H_9$. Siedep.: 134—135° (i. D.) (BUTLEROW, *A.* 173, 372).

6. Säuren $C_6H_{12}O_2$. Acht isomere Formen möglich.

1. **Normale Capronsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus normalem Amylcyanid (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75; 165, 118). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 163, 199). Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, *J.* 1868, 522; LINNEMANN, *A.* 160, 225; GRILLONE, *A.* 165, 127; LIEBEN, *A.* 170, 89): sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäuredarstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von SENS (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, *J.* 1871, 595). *Darstellung.* Man fraktionnirt rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem sechsfachen Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Oelige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei — 18° und schmilzt bei — 1,5° (FITTIG, *A.* 200, 49). Für die Gährungscapronsäure wurde gefunden (LIEBEN, *A.* 170, 92; 187, 127): Siedep.: 205° bei 746 mm; spec. Gew. = 0,945 bei 0°; = 0,9289 bei 20°; = 0,917 bei 40°. Schmelzp.: — 1,5°; Siedep.: 204,5 bis 205°; spec. Gew. = 0,9446 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_3 91584 \cdot t + 0,0_6 65767 \cdot t^2 + 0,0_8 2640 \cdot t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 67). Für die Capronsäure aus Normalamylcyanid wurde gefunden (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 75): Siedep.: 204,5—205° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 0,9149 bei 0°; = 0,9294 bei 20°; = 0,9172 bei 40°; = 0,8947 bei 99,1°. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 830209 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 25, 140). Mischt sich nicht mit Wasser. Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, *A.* 180, 215).

Salze der Säure aus Normalamylcyanid: LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 118. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässerigen Lösung halten 2,707 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Kugeln. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässerigen Lösung halten 8,4967 Thle. wasserfreies Salz. In heifsem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem.

Salze der Gährungscapronssäure: GRILLONE, *A.* 165, 132; KOTTAL, *A.* 170, 95; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 128. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11—12° 2,36 Thle. (L., J.); bei 19,5° 2,75 Thle. (K.); bei 21—22° 4,128 Thle. (G.) wasserfreies Salz. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24° 8,89 Thle. wasserfreies Salz (K.). — $Ba.\bar{A}_2$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11,5° 12 Thle. (L., J.) und bei 21—22° 8,3 Thle. (G.) Salz. — Krystallisirt mit $2H_2O$ (L., J.). 100 Thle. der mit diesem Salze bereiteten wässerigen Lösung halten bei 10,5° 11,14 Thle. wasserfreies Salz. — Krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr kleinen Nadeln (K.). 100 Thle. der mit diesem Salz bereiteten wässerigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird durch Eingiefsen von Capronsäure in eine Lösung von Zinkacetat krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz (K.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23,5° 0,96 Thln. wasserfreies Salz (K.). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüne, kleine Rhomboëder (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Salze der Säure aus Normalhexylalkohol: FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 200. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Blättchen oder Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Schwer löslich in heifsem Wasser und daraus sich in Flocken ausscheidend.

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. 1. Ester der Gährungscapronsäure. Siedep.: 166,9—167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN, *A.* 170, 93).

2. Ester der Capronsäure aus Normalamylcyanid. Siedep.: 165,5—166° bei 735,8 mm; spec. Gew. = 0,8890 bei 0°; = 0,8732 bei 20°; = 0,8594 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 122).

Normalhexylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$. Siedep.: 245,6° (kor.); spec. Gew. = 0,865 bei 17,5° (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 197).

Normaloktylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_8H_{17}$. *Vorkommen.* Im Heracleumöl. — Siedep.: 268 bis 271° (ZINCKE, *A.* 152, 18).

2. **Isobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL s. dessen *recherches corps gras* [1823] 134) und in der Cocosbutter (FEHLING, *A.* 53, 406; OUDEMANS, *J.* 1860, 322). Frei in den Blüthen von Satyrium hircinum (CHAUTARD, *J.* 1864, 340), und im Fruchtfleische von Ginko biloba (BÉCHAMP, *A.* 130, 364). Im Fuselöl aus Runkelrübenmelasse (MÜLLER, *J.* 1852, 499); vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Ebenso unsicher ist die Natur der bei der Oxydation von Fetten (REDTENBACHER, *A.* 59, 41; SCHNEIDER, *A.* 70, 112; ARZBAECHER, *A.* 73, 203), Oelen oder Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 70) gebildeten Capronsäure. — *Bildung.* Beim Zerlegen von Isoamylcyanid mit Alkalien (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 303). Aus Natriumisoamyl und CO_2 (WANKLYN, SCHENK, *A. Spl.* 6, 120); Aus Leucin (HÜFNER, *Z.* 1868, 391) oder γ-Oxyisocapronsäure (MIELCK, *A.* 180, 57; vgl. FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 347) und Jodwasserstoffsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Isoamyljodid auf Oxalsäureäthylester und Destillation des Produktes mit Wasser entstehen Diisoamyloxalsäureisoamylester $C_{12}H_{23}O_2.C_5H_{11}$ und Isocapronsäureisoamylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (ROHN, *A.* 190, 316). — *Darstellung.* Man kocht Isoamylcyanid mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure (ROSSI, *A.* 133, 176; vgl. BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 256).

Schweißähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199,7° bei 732 mm (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 76). Spec. Gew. = 0,925 bei 20°. Erstarrt nicht bei —18°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ das Anhydrid der Säure $C_6H_{10}O_3$ und bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Anhydrid der α-Methyloxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$.

Die Salze der Isobutylessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalen Capronsäure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisiren das Ca- und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. einer wässerigen Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK); 11,3 Thle. bei 18,5° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 124), 8,98 Thle. bei 19° (ROHN). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es krystallisirt mit $2H_2O$; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, ROSSI); bei 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

Methylester $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2.CH_3$. Siedep.: 150°; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° (FEHLING, *A.* 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocostalg dargestellt und der Ester daher möglicherweise Normalcapronsäuremethylester.)

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 160,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,8705 bei 20°; = 0,8566 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 125).

Isoamylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 215—220° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 18).

3. **Dimethyläthylessigsäure** $(CH_3)_2C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanid des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). Bei der Oxydation des Pinakolins $C_8H_{16}O$ (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit Chromsäure (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126). — Flüssig; schmilzt bei —14°; siedet bei 187°. Unlöslich in Wasser.

Das saure Natriumsalz krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich, als das amorphe, neutrale Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das Zinksalz wird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in viel kaltem Wasser und krystallisirt daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln (W.).

4. **Diäthylessigsäure** (Pseudocapronsäure, Hydroäthylcrotonsäure) $(C_2H_5)_2$.CH.CO_2H. *Bildung.* Aus Essigäther, Natrium und Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 218). Chlordiäthylessigsäureäthylester (aus Diäthyloxalsäureäthylester und PCl_3 erhalten) giebt mit Natriumamalgam Diäthylessigsäureäthylester (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 308). $2C_2H_5O.Na + NaC_2H_3O_2 = Na.C_6H_{11}O_2 + 2NaOH$. α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd C_2H_4O und Diäthylessigsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 70). Diäthylessigsäurechlorid entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-diäthyl-β-oxybuttersaures Natrium (BURTON, *Am.* 3, 393). Diäthylessigsäure wird auch bei der Einwirkung von HBr oder HJ auf α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure gebildet (BURTON). Aus Diäthylcarbinoljodid und KCy (SAYTZEW, *A.* 193, 349). Beim Behandeln von Bromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{11}BrO_2$ mit Natriumamalgam (FITTIG, *A.* 200, 24). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$ auf 170—180° (CONRAD, *A.* 204, 141). — Bleibt bei —15° flüssig (FITTIG). Siedep.: 190° (i. D.) bei 756,5 mm; spec. Gew. = 0,9355 bei 0°; = 0,9196 bei 18°/0° (SAYTZEW). Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 0,945 bei 19°/17,5° (SCHNAPP).

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Gummi, leicht löslich in Alkohol und Wasser (S.). Prismatische Zwillingskrystalle (aus Alkohol). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23° 20,7 Thle. Salz (CONRAD). Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 26,5° 16 Thle. wasserfreies Salz; in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (FITTIG). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 24,65 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 23, 292). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle (FITTIG). Lange sechsseitige Tafeln (CONRAD). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Zn.\bar{A}_2$. Prismen, leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 160°). In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von 20°, und in 131 Thln. Wasser von 100°.

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Wird, neben Buttersäureester, erhalten beim Behandeln von Essigäther mit zwei Atomen Natrium und dann mit 2 Mol. Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 221). — Siedep.: 151° bei 751,4 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei 0°; = 0,8686 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 193, 352).

5. **Methylpropylessigsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methylpropylcarbinoljodid und Cyankalium bei 110—120° (SAYTZEW, *A.* 193, 349). Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol $C_3H_7.CH(CH_3).CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 37). Bei der Reduktion von Methyläthylakrylsäure $C_2H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$ mit HJ oder mit Zn + HBr (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 63). Beim Erhitzen des Anhydrides der α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf 200° (LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* 16, 1823). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, *B.* 18, 632). Bei vierstündigem Erhitzen von 10 Thln. Methylpropylacetessigester mit 20 Thln. KOH, 3 Thln. H_2O und 3 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 17, 919). Bei der trockenen Destillation von α-Methylpropyl-β-Oxybuttersäure (JONES, *A.* 226, 291). $CH_3.CH(OH).C(CH_3.C_3H_7).CO_2H = CH_3.CHO + C_6H_{12}O_2$. Bei der trockenen Destillation des Fichtenharzes, daher in der „Harzessenz" (KELBE, WARTH, *B.* 15, 308).

Siedep.: 193° bei 748 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,9414 bei 0°; = 0,9279 bei 18°/0°. Wasser löst 0,57% Säure bei 17° (K., W.). Inaktiv. — $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$. Krystallisirt aus wässerigen Lösungen, beim Verdunsten an der Luft, mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in langen, strahlenförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln. Aus einer auf 50° gehaltenen Lösung krystallisirt das Salz mit $1H_2O$ in kleinen, warzenförmig angeordneten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und daraus in wasserfreien Warzen krystallisirend (KELBE, WARTH). Die kaltgesättigte, wässerige Lösung des Salzes scheidet beim Kochen einen dicken Syrup ab, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird (K., W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,81 Thle., bei 50° — 7,5 Thle. und bei 100° — 7,56 Thle. Salz (K., W.). Krystallisirt mit $3H_2O$, $4H_2O$ und mit $5H_2O$; aus Alkohol mit $1H_2O$ (LIEBEN, ZEISEL). Verdunstet man die Lösung, bis feste Ausscheidungen erfolgen und löst diese dann durch Zutröpfeln von Wasser, so scheidet sich rasch das Salz mit $8H_2O$ (KILIANI) in langen, seideglänzenden Nadeln ab. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18,5° 23,89 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 23, 293). — $Ba.\bar{A}_2$. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Zn.\bar{A}_2$. Bildet Warzen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Schmilzt bei 72° (K., W.). — $Cd.\bar{A}_2$. (K., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (?). Lange Nadeln. Schmelzp.: 43° (L., SCH.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Aether. Scheidet sich aus wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung meist ölig ab (L. KL.). — $Cu.\bar{A}_2$. Dunkelgrüner Niederschlag. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen (K., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2CuO$. Hellgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Calciumsalzes mit $CuCl_2$, in der Hitze. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und in 111,8 Thln. Wasser von 100°. — Das Eisenoxydsalz ist ein fleischrother Niederschlag, löslich in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe.

Aethylester $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,8816 bei 0°; = 0,8670 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 193, 352).

Hexylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{13}.OH$ mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 35). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 223,5° (kor.) bei 744,5 mm. Wird durch Kalkmilch nur schwer verseift.

6. **Isocapronsäure** (Methylisopropylessigsäure) $(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanid des Methylisopropylcarbinols (Amylenhydrat) (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 502). Durch Oxydation des korrespondirenden Hexylalkohols (KÖBIG, *A.* 195, 102). Fruchtartig riechendes Oel. — Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Es krystallisirt in Schuppen (M.); 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 16,5 Thle. wasserfreies Salz (K.).

7. Säuren $C_7H_{14}O_2$. Siebzehn Formen möglich.

1. **Normale Heptylsäure** (Oenanthsäure) $CH_3(CH_2)_5.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation von Oenanthsäurealdehyd (Oenanthol) (BUSSY, *A.* 60, 248; TILLEY, *A.* 67, 107). Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 160; vgl. ARZBÄCHER, *A.* 73, 199) oder Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 50) mit Salpetersäure. Aus Normalhexylcyanid (FRANCHIMONT, *A.* 165, 237; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). Durch Oxydation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279; 170, 141). *Darstellung.* In ein warmes Gemisch von 300 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2SO_4 und 900 g H_2O werden 300 g Oenanthol (Siedep.: 150—160°) eingetragen, einige Stunden gekocht und die gebildete Oenanthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Oenanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockene Natriumsalz mit Schwefelsäure und fraktionnirt die freie Säure, nach dem Entwässern über P_2O_5 (SCHORLEMMER, GRIMSHAW, *A.* 170, 141). — Man erwärmt 1 Thl. Oenanthol mit 2 Thln. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure

vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) und mäfsigt die heftige Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen (der Retorte), destillirt die erhaltene Säure unter vermindertem Druck und stellt aus der destillirten Säure das Baryumsalz dar (KRAFFT, *B.* 15, 1717).

Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt und schmilzt bei −10,5° (GR., SCH.). Siedep.: 222,4° bei 743,4 mm; spec. Gew. = 0,9350 bei 0°; = 0,9183 bei 20°; = 0,9016 bei 40° (LIEBEN, JANECEK); = 0,9160 bei 0° (LANDOLT, *P.* 117, 380). Siedep.: 223—223,5°; spec. Gew. = 0,9313 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = 1 + $0,0_3$82420 . t + $0,0_5$13202 . t² − $0,0_9$29665 . t³ (ZANDER, *A.* 224, 69). Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydirt (ERLENMEYER).

Salze: FRANCHIMONT; SCHORLEMMER, GRIMSHAW; MEHLIS, *A.* 185, 362. — $K.C_7H_{13}O_2$ (bei 100°) (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. 100 ccm der bei 8,5° gesättigten Lösung halten 0,9046 g wasserfreies Salz (G., S.). — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter. Schmelzp.: 238—239°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 12° 1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich bei 22° in 64 Thln. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei 8—10° 1,6743 Thle. Salz (L., J.). — $Zn.\bar{A}_2$. In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem absolutem Alkohol, daraus in Prismen krystallisirend. Schmilzt, nach dem Trocknen, bei 131—132°. Hält $^1/_2H_2O$ (F.). — $Cd.\bar{A}_2$. Blättchen. Schmelzp.: 95—96° (F.). — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,887 bei 8° (NEUHOF, *J.* 1866, 323). Siedep.: 172,5—173,5°; spec. Gew. = 0,889 bei 18° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 481).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 187—188° (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei 0°; = 0,8716 bei 20°; = 0,8589 bei 40° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 143); = 0,8735 bei 16°.

Normalheptylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_7H_{15}$. Siedep.: 270—272° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,870 bei 16° (CROSS, *B.* 10, 1602).

2. **Isoheptylsäure** (Methylbutylessigsäure) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus dem Jodid des Methylbutylcarbinols und KCN (HECHT, *A.* 209, 313). — *Darstellung.* Man zerlegt das Nitril durch sehr langes Kochen mit alkoholischem Kali.

Flüssig. Siedep.: 211,5° bei 745,8 mm. Erstarrt nicht bei −25°. Spec. Gew. = 0,9305 bei 0°, = 0,9138 bei 21°; = 0,8496 bei 100°/0°. 1 Thl. Säure löst sich bei 4° in 278 Thln. Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Terpentinöl. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch CO_2, Essigsäure und Buttersäure. Schwache Säure; zersetzt nur äufserst langsam Carbonate. Die Salze verlieren bei 100° etwas Säure.

$Li.\bar{A}$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Na.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gleicht dem Kaliumsalz. — $K.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Sehr zerfliefsliche, undeutlich krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Scheidet sich, beim Verdampfen in der Kälte, in kleinen, glänzenden Krystallen ab. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; scheidet sich beim Erwärmen der Lösung auf 60—70° in wasserfreien, krystallinischen Häuten ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 11,88 Thle., bei 6,7° 13,86 Thle., bei 16,8° 12,14 Thle., bei 28° 11,33 Thle., bei 40° 10,32 Thle., bei 50° 8,81 Thle., bei 63,5° 7,70 Thle., bei 84° 6,59 Thle., bei 97,5° 6,16 Thle. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 2—3° 19,18 Thle. trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, alles Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30,02 Thle. trockenes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 4° 0,2304 Thle. Salz.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Säuren mit Holzgeist und Vitriolöl (HECHT, *A.* 209, 324). — Erstarrt nicht bei −20°. Siedep.: 156—157° (i. D.) bei 752,5 mm; spec. Gew. = 0,8790 bei 15°.

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 172—173° (i. D.) bei 749,5 mm; spec. Gew. = 0,8685 bei 15°, = 0,8570 bei 27°/15° (HECHT, *A.* 209, 324).

Propylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_3H_7$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 191 bis 192° (i. D.) bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,8635 bei 19°/15° (HECHT, 209, 324).

2. Isopropylester. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,859 bei 19°/15° (HECHT, *A.* 209, 325).

3. **Isoönanthsäure.** *Bildung.* Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol $C_7H_{15}.OH$ übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, *A.* 166, 168). — Die freie Säure ist ein Oel, das bei 210—213° siedet. — $Ca(C_7H_{13}O_2)_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Körniger oder flockiger Niederschlag.

Identisch mit Isoheptylsäure (?).

Dieselbe (?) Isoönanthsäure entsteht, neben anderen Produkten, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes, inniges Gemisch aus (42 g) Natriumacetat und trockenem Natriumisoamylat (mit 12 g Na bereitet) (POETSCH, *A.* 218, 66). $C_2H_3NaO_2 + C_5H_{11}O.Na + CO = C_7H_{13}O_2.Na + CHO_2.Na$. Das gebildete Produkt wird in Wasser gelöst und die Lösung destillirt. Die rückständige Lösung der Natriumsalze wird filtrirt, und das mit H_2SO_4 übersättigte Filtrat destillirt. Die im Destillat befindliche Isoönanthsäure gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether, Verdunsten des Aethers und Fraktionniren des entwässerten Rückstandes.

Flüssig. Siedep.: 212—213°; 216,5—218° (kor.). Spec. Gew. = 0,9260 bei 15°.

Na.Ā + H_2O. Feinkörnige Krystalle. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2$ H_2O. Seideglänzende Nadeln. Verliert das meiste Krystallwasser über Schwefelsäure, den Rest erst bei 160°.

Methylester $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 166—167,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8840 bei 15° (POETSCH).

Aethylester $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 181,5—182,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8720 bei 15° (POETSCH).

4. **Isoamylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Isoamyljodid einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 338). — Die freie Säure ist ölig.

Identisch mit Isoheptylsäure (?).

5. **Methyldiäthylessigsäure** $(C_2H_5)_2C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanid des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsäure (SCHDANOW, *A.* 185, 120). — In Wasser fast unlösliches Oel. Siedep.: 207—208° bei 753 mm. Erstarrt nicht bei — 20°. — $Ba(C_7H_{13}O_2)_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln.

6. **Methylisopropylpropionsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 321). — Flüssig. Siedep.: 220°.

7. **Amethensäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Diamylen mit Chromsäurelösung (SCHNEIDER, *A.* 157, 209). — Oel, leichter als Wasser. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 185—230°. Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure verdrängt.

Salze: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, *Ж.* 7, 170. — $Sr(C_7H_{13}O_2)_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln. — Zn.$\bar{A}_2$. Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen einen gelatinösen Niederschlag ab. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_8H_{16}O_2$.

1. **Normale Caprylsäure** $CH_3.(CH_2)_6.CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (LERCH, *A.* 49, 214) und besonders im Cocostalg (FEHLING, *A.* 53, 399). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85). An Aethyl- und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *J.* 1852, 499). Im Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 315). Im Fuselöl aus Korn, Mais (WETHERILL, *J.* 1853, 441), Rübenmelasse (FEHLING, *J.* 1853, 441; PERROT, *A.* 105, 64). — *Bildung.* Durch trockene Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63). Durch Oxydation des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, *A.* 152, 9). — *Darstellung.* Cocostalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionnirt. Den bei 220—240° siedenden Antheil bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt caprinsaures Baryum.)

Krystallisirt in der Kälte in Blättern, die bei + 16,5° schmelzen und bei 236—237° (i. D.) bei 761,7 mm sieden (RENESSE, *A.* 171, 380). Spec. Gew. = 0,9139 bei 20° (ZINCKE). Siedep.: 236—237°; spec. Gew. = 0,9270 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_38934 . t + 0,0_612263 . t^2 + 0,0_837329 . t^3$ (ZANDER, *A.* 224, 71). Löst sich in 400 Thln. Wasser bei 100° und scheidet sich beim Erkalten fast völlig wieder ab.

Salze: ZINCKE; RENESSE. — $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, schwerer löslich als das Baryumsalz. — Ba.$\bar{A}_2$. Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei 20° im Mittel 0,6192 Thle. Salz (R.). — Zn.$\bar{A}_2$. Schuppen; schmilzt bei 136°. — Pb.$\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 83,5—84,5° (Z.). — Cu.$\bar{A}_2$. Grüne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264—266° (Z.). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag (Z.).

Methylester $C_9H_{18}O_2 = C_8H_{15}O_2.CH_3$. Siedep.: 192—194°; spec. Gew. = 0,887 bei 18°. Erstarrt bei — 40 bis — 41° blätterig (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 481).

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 0,8871 bei 0°; = 0,8730 bei 16° (RENESSE, *A.* 171, 382). Erstarrt bei —47 bei —48° blätterig (CAHOURS, DEMARÇAY).

Normaloktylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_8H_{17}$. Siedep.: 297—299°; spec. Gew. = 0,8625 bei 16° (ZINCKE, *A.* 152, 6).

2. **Isooktylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von primärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 218—220°. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; 0,911 bei 20°; 0,903 bei 30°; 0,846 bei 100°/4°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thle. Säure.

$Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$. Amorph, zerfließlich. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus heißem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 175° (WILLIAMS).

Diisobutylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_8H_{17}$. Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch (WILLIAMS). — Siedep.: 278—281°.

3. **Dipropylessigsäure** $(C_3H_7)_2CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von 20 g Dipropylacetessigsäureäthylester mit 201 ccm alkoholischer Kalilauge (von 15%) (BURTON, *Am.* 3, 389). — Flüssig. Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,9215 bei 0°/4°. Schwer löslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 183° (BURTON).

4. **Pentamethylpropionsäure** (?) $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210—230°.

5. **Isodibutolsäure** $(CH_3)_3C.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodibutol $C_8H_{18}O$ (BUTLEROW, *A.* 189, 70). — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 215°.

9. Säuren $C_9H_{18}O_2$.

1. **Pelargonsäure** (Nonylsäure) $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oel von Pelargonium roseum (PLESS, *A.* 59, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *A.* 105, 64). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52), Rautenöl (GERHARDT, *A.* 67, 245) oder Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (LIMPACH, *A.* 190, 297) durch Salpetersäure. Aus dem Cyanid des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 333). Beim Schmelzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Kali (KRAFFT, *B.* 10, 2034; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigäther mit festem Kali und wenig Wasser (JOURDAN, *A.* 200, 107). $CH_3.CO.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{17}O_2.K + C_2H_3O_2K + C_2H_5.OH$. — *Darstellung.* Man schmilzt ein Gemenge von 1 Thl. Undecylensäure, 3—4 Thln. KOH und wenig Wasser, einige Stunden lang im eisernen Kessel, solange noch Wasserstoff entweicht. Dann wird mit HCl übersättigt und die freie Säure im luftverdünnten Raume destillirt (KRAFFT, *B.* 15, 1691).

Oelige Flüssigkeit; erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt bei 12,5°. Siedep.: 253—254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5° (Z., F.). Siedep.: 185° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,9109 bei 12,5°; = 0,9068 bei 17,5°; = 0,8433 bei 99,3° (KRAFFT).

$Ca(C_9H_{17}O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — Ba.Ā₂. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem. Löslich in heißem Alkohol. — Zn.Ā₂. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnSO_4$ und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten. Schmelzp.: 131—132°. — Cu.Ā₂. Blaugrüner Niederschlag. Löslich in heißem Alkohol. Schmelzp.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{20}O_2 = C_9H_{17}O_2.CH_3$. Siedep.: 213—214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,8765 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 338).

Aethylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 227—228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 339). Siedep.: 216—219° (SCHALFEJEW, *Ж.* 6, 119).

Stickoxydpelargonsäure $C_9H_{18}O_2.2NO$ (CHIOZZA, *A.* 85, 225). *Bildung.* Man kocht gleiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, *Z.* 1865, 736), hebt das Oel ab und behandelt es mit koncentrirter Kalilösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt. — Die freie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.C_9H_{17}(NO)_2O_2$. Grüngelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, *A.* 190, 298). — K.Ā. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

2. **Isononylsäure** $CH_3.(CH_2)_5.CH.(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Cyanid des Methylhexylcarbinols (aus Ricinusöl) (KULLHEM, *A.* 173, 319). — Bei 244—246° (kor.) siedendes Oel, erstarrt nicht bei — 11°; spec. Gew. = 0,90325 bei 18°; in Wasser so gut wie unlöslich. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. — $K.\bar{A}$ (bei 140°). Amorph. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Durch Fällung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüne Warzen (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 213—215° (kor.); spec. Gew. = 0,86406 bei 17° (KULLHEM, *A.* 173, 328).

3. **Heptylessigsäure** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Heptylmalonsäure $C_7H_{15}.CH(CO_2H)_2$ auf 160° (VENOBLE, *B.* 13, 1652).

Flüssig. Siedep.: 232°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Baryumsalz ist amorph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser und Alkohol.

10. Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8.CO_2H$ (?).

Vorkommen. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, s. dessen *recherches corps gras* [1823] 143; LERCH, *A.* 49, 223). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, *A.* 55, 85). Im Cocosöl (GÖRGEY, *A.* 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden im Weinfuselöl (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, *A.* 79, 236). — *Bildung.* Bei der Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, *A.* 57, 63); bei der Oxydation von Oelsäure mit Salpetersäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 54). Beim Kochen von Oktylacetessigäther mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, *A.* 204, 5).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 268—270° (GRIMM, *A.* 157, 267). Schmelzp.: 31,3—31,4° (KRAFFT, *B.* 15, 1696); Siedep.: 199,5—200° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 15, 1708). Spec. Gew. = 0,930 bei 37° (FISCHER, *A.* 118, 312); 0,930 bei 37°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig in kochendem. Riecht in der Kälte schwach schweißähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsauren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

Salze: ROWNEY, *A.* 79, 240. — $Na.C_{10}H_{19}O_2$. — $Mg.\bar{A}_2$. — $Ca.\bar{A}_2$. Aehnelt dem Baryumsalz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). — $Ba.\bar{A}_2$. Wird durch Fällung erhalten. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen krystallisirend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Methylester $C_{11}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.CH_3$. Siedep.: 223—224° (GRIMM, *A.* 157, 269).

Aethylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 243—245°; spec. Gew. = 0,862 (FISCHER, *A.* 118, 314).

Isoamylester $C_{15}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_5H_{11}$. Ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. Siedet nicht unzersetzt bei 275—290° (GRIMM).

11. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$.

1. **Undecylsäure.** *Bildung.* Durch Erhitzen von Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—220° (KRAFFT, *B.* 11, 2219). Bei der Oxydation von Methylundecylketon $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1667).

Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capronsäure. Schmelzp.: 28,5°. Siedep.: 228° bei 160 mm; 212,5° bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslich.

2. **Methyldibutylessigsäure** $CH_3.C.[C(CH_3)_3]_2CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isotributylen mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, *Ж.* 11, 203). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 1 Thl. $C_{12}H_{24}$, 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 10 Thln. H_2O und 15 Thln. H_2SO_4 bleibt einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt solange noch ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung, nach dem Ansäuern, abermals mit Aether ausgezogen. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei 66—70°. Siedet unzersetzt bei 266° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Säure.

$Na.C_{11}H_{21}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. Das trockne Salz absorbirt an der Luft CO_2 und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt aus konc. Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösung fällt es sofort fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied und Trennung von Trimethylessigsäure $C_5H_{10}O_2$).

Methylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silberssalz und $CH_3.J$. — Flüssig. Siedep.: 217—220° (BUTLEROW, *Ж.* 11, 210).

Aethylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 227—230° (BUTLEROW, Ж. 11, 211).

3. **Umbellulsäure.** *Vorkommen.* Die Glycerinverbindung dieser Säure bildet den Hauptbestandtheil des Fettes in den Fruchtkernen des kalifornischen Lorbeerbaums (Umbellularia californica) (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206).

Krystallinisch. Schmelzp.: 21—23°. Siedet unzersetzt bei 275—280° (kor.). — Ag.Ā.

Methylester $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 244—246° (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206).

Aethylester $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 253—255 (ST., O'N.).

Isoamylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{11}H_{21}O_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 295° (ST., O'N.).

12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$.

1. **Laurinsäure** $C_{12}H_{24}O_2$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Lorbeerfett (aus den Früchten von Laurus nobilis (MARSSON, *A.* 41, 330), im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 295), in den Pichurimbohnen (STAHMER, *A.* 53, 393), im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 394). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von Cylicodaphne sebifera (auf Java zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85 % Laurin und 15 % Elaïn (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *Darstellung.* Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destillirt die freien Fettsäuren so lange, unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt. Die übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vakuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 1665). — Man verseift Cocostalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillation und bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aether das Oleat entzogen und der Rückstand durch konc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werden in Alkohol gelöst und durch Baryumacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge enthalten alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Löslichkeit der laurinsauren Salze (OUDEMANS).

Es lösen 1000 Thle.	Wasser		Absol. Alkohol	
	beim Siedep.	bei 15°	beim Siedep.	bei 15°
Mg.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$	0,411	0,230	126	15,25
Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O	0,547	0,039	22,02	0,719
Sr.$\bar{A}_2$ + H_2O	0,360	0,272	3,59	9,598
Ba.$\bar{A}_2$	0,698	0,054	1,009	0,187
Zn.$\bar{A}_2$ + H_2O (?)	0,189	0,103	8,78	0,134
Pb.$\bar{A}_2$	0,011	—	2,35	0,047
Mn.$\bar{A}_2$ + xH_2O	0,401	0,011	3,82	0,481
Co.$\bar{A}_2$ + H_2O	0,376	0,072	18,01	0,174
Ni.$\bar{A}_2$ + H_2O (oder $3H_2O$)	0,390	0,197	6,68	0,640
Cu.$\bar{A}_2$	0,029	0,023	6,53	0,775
Ag.Ā	0,405	0,001	0,824	0,323

Die Laurinsäure ist die erste nicht unzersetzt flüchtige Fettsäure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Siedep.: 225° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1415). Spec. Gew. beim Schmelzpunkt = 0,8750 (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724).

Salze: OUDEMANS, *J.* 1863, 331. — $NH_4.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Thle. — Na.Ā. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 Thle. und bei Siedehitze 14,5 Thle. — $Na.C_{12}H_{23}O_2.C_{12}H_{24}O_2$. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2 Thle. — K.Ā. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. und bei Siedehitze 38 Thle. — K.Ā.$C_{12}H_{24}O_2$. Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — Ba.$\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende mikroskopische Blättchen (HEINTZ). — Pb.$\bar{A}_2$. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110—120° (H.). — Ag.Ā. Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Aethylester $C_{14}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_2H_5$. Oel, erstarrt bei — 10° (GÖRGEY). Siedep.: 269°; spec. Gew. = 0,8671 bei 19° (DELFFS, *A.* 92, 278).

Trilaurin (Laurostearin) $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$. *Vorkommen.* In den Lorbeeren (MARSSON, *A.* 41, 330); in den Pichurimbohnen (STAHMER, *A.* 53, 390); im

Cocosnussöl (GÖRGEY, *A.* 66, 290). — *Darstellung.* Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.: 45°. Schwer löslich in kaltem, absol. Alkohol, leicht in Aether.

2. **Hordeïnsäure** $C_{12}H_{24}O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (BECKMANN, *J.* 1855, 513). — Krystallinische Blättchen. Schmelzp.: 60°. Unlöslich in Wasser. — Ag.Ā.

3. **Säure $C_{12}H_{24}O_2$ aus Cacaobutter.** Schmelzp.: 57,5° (KINGZETT, *B.* 10, 2243).

13. Tridecylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

Bildung. Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methyltridecylketon $C_{13}H_{27}$.CO.CH_3 mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle. Schmelzp.: 40,5°. Siedep.: 236° bei 100 mm. — Ag.$C_{13}H_{25}O_2$.

14. Säuren $C_{14}H_{28}O_2$.

1. **Myristinsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) (PLAYFAIR, *A.* 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (URICOECHEA, *A.* 91, 369), in sehr kleiner Menge im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 314); sehr viel im Dikabrod (OUDEMANS, *J.* 1860, 322); an Aethal gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (MARASSE, *B.* 2, 361). — *Darstellung.* Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669).

Krystallblättchen. Schmelzp.: 53,8° (KRAFFT). Siedep.: 196,5° bei 15 mm; 250,5° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1719). Spec. Gew. = 0,8622 bei 53,8° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724).

Salze: PLAYFAIR; HEINTZ. — K.$C_{14}H_{27}O_2$. Krystallinische Seife (P.). — Mg.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Mikroskopische Nadeln (H.). — Ba.$\bar{A}_2$. Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$. Amorphes Pulver (H.). — Cu.$\bar{A}_2$ (H.). — Ag.Ā. Amorphes Pulver.

Aethylester $C_{16}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_2H_5$. Flüssig, erstarrt in der Kälte. Spec. Gew. = 0,864 im flüssigen Zustande (PLAYFAIR).

Trimyristin $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$. *Vorkommen.* In der Muskatbutter (PLAYFAIR, *A.* 37, 153). — *Darstellung.* Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder besser mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von 1 Thl. Alkohol (von 90%) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (COMAR, *J.* 1859, 366). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 55° (MASINO, *A.* 202, 173); 46° (aus „Otoba" d. i. dem Fett der Myristica Otoba [in Neu-Granada] dargestellt) (URICOECHEA, *A.* 91, 369).

2. **Diönanthsäure** (Amylheptylessigsäure) $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Capron- und Oenanthsäure, beim Behandeln von Diönanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$ mit Wasser und Silberoxyd (W. PERKIN, *Soc.* 43, 74). Wird von den mit entstandenen Säuren durch Fraktionnieren getrennt. — Flüssig. Wird bei — 10° nicht fest. Siedep.: 300—310°.

15. Säuren $C_{15}H_{30}O_2$.

1. **Isocetinsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Oele der Samen von Jatropha Curcas (BOUIS, *J.* 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.: 55°.

Aethylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29}O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 21° (BOUIS).

2. **Quindecylsäure** (Pentadecylsäure) $C_{15}H_{30}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methylpentadecylketon $C_{15}H_{31}$.CO.CH_3 mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, *B.* 12, 1671).

Erstarrt, nach dem Schmelzen, zu perlmutterglänzenden Schuppen. Schmelzp.: 51°. Siedep.: 257° bei 100 mm. — Ba$(C_{15}H_{29}O_2)_2$. — Ag.Ā. — Identisch mit Isocetinsäure?

3. **Säure aus Agaricus integer.** *Vorkommen.* Im Schwamme Ag. integer, neben viel Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1636). — *Darstellung.* Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus.

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$, kochendem Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in kleinen Blättchen; die anderen Alkalisalze sind amorph. Die Alkalisalze sind schwer löslich in kaltem Wasser. Alle anderen Salze sind unlösliche flockige Niederschläge. — Das (unreine) Baryumsalz schmilzt bei 113,5—114°.

16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$.

1. **Palmitinsäure.** *Vorkommen.* In den Fetten des Pflanzen- und Thierreiches allgemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im Palmöl (FRÉMY, *A.* 36, 44), im chinesischen Talg (von Stillingia sebifera) (BORCK, *J.* 1850, 401; MASKELYNE, *J.* 1855, 519), im japanischen Wachs (STHAMER, *A.* 43, 339). An Aethal gebunden im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im Bienenwachs (BRODIE, *A.* 71, 150), im Menschenfett (HEINTZ, *A.* 80, 299) . . . . — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethal mit Natronkalk auf 270° (DUMAS, STAS, A. 35, 139). Beim Schmelzen von Oelsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 210). — *Darstellung.* Man verseift Palmöl mit Kalilauge und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Weingeist. — Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln. Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt, mit $BaCl_2$, colirt heifs und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol durch Destillation und entzieht dem Rückstande durch Aether den Cetylalkohol (HEINTZ). — Ist der Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, so genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3mal mit einer etwa $^1/_{30}$ der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtrat giebt beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (HEINTZ). — Zur Darstellung von Palmitinsäure eignet sich am besten das Myrtenwachs (von Myrica cerifera), das, aufser Palmitinsäure, nur wenig Laurinsäure enthält (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 218).

Krystallschuppen; Schmelzp.: 62°. Lässt sich zum gröfsten Theile unzersetzt überdestilliren. Siedep.: 339—356° (CARNELLEY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360); 268,5° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 12, 1670); 215° (i. D.) bei 15 mm; 271,5° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Spec. Gew. = 0,8527 bei 62° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 19,5° 9,32 Thle. Säure (CHITTENDEN, SMITH).

Die palmitinsauren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Durch viel Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol.

Quantitative Bestimmung der Palmitinsäure. Die Säure wird aus ihren Salzen durch HCl gefällt, mit Wasser gewaschen, in wenig kochendem absol. Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet und der über H_2SO_4 getrocknete Rückstand gewogen (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 223).

Salze: HEINTZ, *A.* 88, 298. — $NH_4.C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in kaltem Wasser (FREMY). — $Na.\bar{A}$. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — $Na.\bar{A}.C_{16}H_{32}O_2$. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol (CHEVREUL). — $K.\bar{A}$ (DUMAS, STAS). — $K.\bar{A}.C_{16}H_{32}O_2$ (CHEVREUL; SCHWARZ, *A.* 60, 72). — $Mg.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120° (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,4869 Thle. Salz (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 221). — $Ca.\bar{A}_2$. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0103 Thle. Salz (CH., SM.). — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,0035 Thle. Salz und bei Siedehitze 0,0128 Thle. 100 g absol. Alkohol, enthaltend 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) lösen bei 20° 0,0334 Thle. und bei Siedehitze 0,1486 Thle. Salz (CH., SM.). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulver (H., MASKELYNE; FREMY). Schmelzp.: 112° (BORCK). Von dem amorphen Salz lösen 100 Thle. absol. Alkohol bei 19° 0,0027 Thle. und vom frisch gefällten krystallinischen Salze bei 21° 0,0157 Thle. 100 g absol. Alkohol, mit 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) versetzt, lösen bei 21° 0,0391 Thle. des krystallisirten Salzes (CH., SM.). — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H., MASKELYNE). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{34}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.CH_3$. Krystalle; Schmelzp.: 28° (BERTHELOT, *J.* 1853, 502).

Aethylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 24,2° (HEINTZ, *J.* 1853, 447).

Isoamylester $C_{21}H_{42}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_5H_{11}$. Wachsartig. Schmelzp.: 9° (BERTHELOT, *J.* 1853, 503).

Oktylester (aus Ricinusölalkohol) $C_{24}H_{48}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_8H_{17}$. Schmelzp.: 8,5° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Dodekylester $C_{28}H_{56}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{12}H_{25}$. *Darstellung.* Aus Palmitylchlorid und Dodekylalkohol (bei 160—180°) (KRAFFT, *B.* 16, 3019). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 41°. Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft (oder unter einem Druck von 600 mm) in Palmitinsäure und Dodekylen.

Tetradekylester $C_{30}H_{60}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{14}H_{29}$. *Darstellung.* Aus Palmitylchlorid und Tetradekylalkohol (KRAFFT, *B.* 16, 3021). — Schmelzp.: 48°.

Cetylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil des Wallrathes (HEINTZ, *A.* 80, 297). Lässt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. — *Bildung.* Aus Palmitylchlorid und Cetylalkohol bei 180° (KRAFFT, *B.* 16, 3023). — Schmelzp.: 53,5°.

Oktadekylester $C_{34}H_{68}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{18}H_{37}$. *Bildung.* Aus Palmitylchlorid und Oktadekylalkohol (KRAFFT, *B.* 16, 3023). — Krystalle. Schmelzp.: 59°.

Cerylester $C_{43}H_{86}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{27}H_{55}$. Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystallpulver. Schmelzp.: 79° (HESSE, *B.* 3, 639).

Myricylester $C_{46}H_{92}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses. Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 72° (BRODIE, *A.* 71, 159).

Monopalmitin $C_{19}H_{38}O_4 = (OH)_2C_3H_5.C_{16}H_{31}O_2$. *Bildung.* Aus Glycerin und Palmitinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 75). — *Darstellung.* Man erhitzt Palmitinsäure mit entwässertem Glycerin 18 Stunden lang auf 180—200° in einer Retorte, wäscht das Produkt mit Wasser und behandelt es dann mit Aether und etwas Kalkhydrat, um freie Palmitinsäure zu entfernen. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionnirt aus Alkohol krystallisirt. Hierbei krystallisirt zuerst Tripalmitin und zuletzt Monopalmitin (CHITTENDEN, H. SMITH, *Am.* 6, 225). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 22,5° 5,306 Thle. (CH., SM.).

Dipalmitin $C_{35}H_{68}O_5 = OH.C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2$. *Bildung.* Palmitinsäure und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 76). — *Darstellung.* Siehe Monopalmitin (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,2097 Thle. und bei 27° 0,5040 Thle. (CH., SM.).

Dipalmitochlorhydrin $C_{35}H_{67}ClO_4 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2.Cl$. *Bildung.* Aus Glycerin 2 Mol. Palmitylchlorid $C_{16}H_{31}OCl$ (VILLIER, *B.* 9, 1933). — Schmelzp.: 44.°

Tripalmitin $C_{51}H_{98}O_6 = C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$. *Vorkommen.* In allen Fetten, die beim Verseifen Palmitinsäure liefern. — *Bildung.* Dipalmitin wird acht Stunden lang mit 8—10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 76). — *Darstellung.* Aus Palmöl. Palmöl wird durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6—7 mal mit Alkohol ausgekocht, wodurch freie Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisirt man wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, *A.* 36, 54). — *Darstellung.* Siehe Monopalmitin. Je höher man das Gemisch von Palmitinsäure und Glycerin erhitzt, um so mehr bildet sich Tripalmitin; doch entsteht dieses sogar bei 100° (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 230). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 62° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 21° 0,0043 Thle. (CH., SM.). Sehr leicht löslich in Aether. Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von Stillingia sebifera dargestellt, schmolz bei 66,5° (MASKELYNE, *J.* 1855, 519).

Mannitandipalmitat $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_{10}(C_{16}H_{31}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Mannit und Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 323). — Fest, löslich in Aether.

2. **Di(normal)heptylessigsäure** $CH(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diheptylacetessigäther mit dem 3—4fachen Volumen Kalilauge (von 80—83%) (JOURDAN, *A.* 200, 116). $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH(C_7H_{15})_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$.

Krystallinisch. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 240—250° bei 80—90 mm. Fast unlöslich in Wasser. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; scheidet sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lackmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben grofse Neigung in basische Salze überzugehen. — $Ba.\bar{A}_2$. Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, sich körnig-krystallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227°.

Aethylester $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$. Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkoholat mit Heptylacetessigäther und Heptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 114). — Flüssig. Siedep.: 308,5—311°.

17. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$.

Vorkommen. Im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — *Bildung.* Durch Kochen von Cetylcyanid mit alkoholischem Kali (BECKER, *A.* 102, 209; HEINTZ, *J.* 1857, 355).

Krystalle; bei 59,9° schmelzend (H.). — $Ba.\bar{A}_2$ (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben Essigsäure, bei der Oxydation des Ketons $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ mit Chromsäuregemisch entsteht (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei 59,8° und siedet bei 277° bei 100 mm. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$.

1. **Stearinsäure** (Cetylessigsäure). *Vorkommen.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders festen Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es gewöhnlich an Stearinsäure. — *Bildung.* Beim Erhitzen von Cetylacetessigsäureester mit sehr koncentrirtem alkoholischem Kali (GUTHZEIT, *A.* 206, 354). Cetylmalonsäure $CH(C_{16}H_{33})(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Cetylessigsäure (GUTHZEIT; KRAFFT, *B.* 17, 1630). — *Darstellung.* Man verseift Hammeltalg mit $^1/_4$—$^1/_3$ Thl. Aetzkali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisirt die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um (vgl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da dieselbe, neben Tristearin, nur Trioleïn enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht wesentlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin).

Blättchen. Schmilzt bei 69,2° (HEINTZ, *A.* 92, 295) und erstarrt beim Erkalten grofsblätterig-krystallinisch. Siedep.: 359—383° (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360). Siedep.: 232° bei 75 mm; 291° (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722; vgl. *B.* 13, 1417). Spec. Gew. = 0,8454 bei 69,2° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724); bei t° (flüssig) = 0,8521—0,00082 (t—69,5) + 0,000 0159 (t—69,5)² (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Löst sich in 40 Thln. kaltem Weingeist (spec. Gew. = 0,74) (CHEVREUL). Bei 23° löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl. CS_2 0,3 Thl. Stearinsäure (VOGEL, *J.* 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht die Stearinsäure gröfstentheils unzersetzt über; daneben entstehen Stearon $C_{35}H_{70}O$, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, Essigsäure, CO_2 etc. (HEINTZ, *J.* 1855, 514). — Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid entsteht ein bei 54—60° schmelzender Körper $C_{18}H_{34}O$, der sich nicht in Aetzkali löst.

Die stearinsauren Salze gleichen denen der Palmitinsäure. Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden. Sie lösen sich unzersetzt in heifsem Weingeist (CHEVREUL).

Salze: CHEVREUL (siehe dessen *recherches des corps gras,* 32); HEINTZ, *A.* 84, 299; REDTENBACHER, *A.* 35, 49. — $NaC_{18}H_{35}O_2$. — $Na.\bar{A}.C_{18}H_{36}O_2$. Unlöslich in Wasser (CH.). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A}.\ C_{18}H_{36}O_2$. Blättchen (CH.). — $Mg.\bar{A}_2$. Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). — $Ca.\bar{A}_2$. Pulver (CH.). — $Sr.\bar{A}_2$ (CH.). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmelzp.: 125° (H.). — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaues, amorphes Pulver (H.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{19}H_{38}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.CH_3$. Schmelzp.: 38° (HANHART, *J.* 1858, 301).

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Krystallinisch, Schmelzp.: 33,7° (HEINTZ), 32,9° (PEBAL); siedet nicht unzersetzt bei 224° (DUFFY, *A.* 88, 292).

Isoamylester $C_{23}H_{46}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_5H_{11}$. Klebrige Masse; Schmelzp.: 25,5° (DUFFY), 2,5° (HANHART).

Oktylester (aus Ricinusöl — Oktylalkohol) $C_{26}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_8H_{17}$. Schmelzp.: — 4,5° (HANHART).

Cetylester $C_{34}H_{68}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{16}H_{33}$. Grofse, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.: 55—60° (BERTHELOT, *J.* 1858, 419).

Aethylendistearat $C_{38}H_{74}O_4 = C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 76° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

Glycerinmonostearin $C_{21}H_{42}O_4 = (OH)_2.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)$. *Bildung.* Aus Glycerin und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 65). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Stearinsäure mit 2—2½ Thln. wasserfreiem Glycerin 40 bis 50 Stunden lang auf 200—220°, wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol und Aether um (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 225). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 61°. Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.), sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether (H.).

Stearochlorhydrin $C_{21}H_{41}ClO_3 = OH.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)Cl$. *Bildung.* Ein Gemenge von Stearinsäure und Glycerin wird bei 100° mit Salzsäuregas gesättigt (BERTHELOT). — Krystalle. Schmelzp.: 28°.

Distearin $C_{39}H_{76}O_5 = OH.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2$. *Bildung.* Aus Stearinsäure und Monostearin u. s. w. (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 67). — *Darstellung.* Man

erhitzt äquivalente Mengen (rohen) Monostearins und Stearinsäure so lange, in einer Retorte, auf 150—180° und zuletzt auf 180—200°, bis 1 Mol. H_2O übergegangen ist. Dann wird das Produkt mit der 50—60fachen Menge absol. Alkohols erhitzt und die Lösung erkalten gelassen. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, presst ihn ab, löst ihn in warmem Ligroïn und entfernt, durch Schütteln der Lösung mit Kali, freie Stearinsäure. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus Ligroïn umkrystallisirt (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 227). — Nadelnbüschel (aus Alkohol). Schmelzp.: 76,5°. Löslich in 150 Thln. heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem; leicht löslich in warmem Aether, Ligroïn, $CHCl_3$ und Benzol.

$NH_4.C_{39}H_{75}O_5$. Fällt, bei sehr anhaltendem Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine nicht zu koncentrirte Lösung des Distearins in Aether, als ein aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus.

Distearylglycerinphosphorsäure $C_{39}H_{77}PO_8 = (C_{18}H_{35}O_2)_2.C_3H_5.O.PO(OH)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Distearin und P_2O_5 einige Stunden lang auf 100 bis 110°, zerreibt das Produkt mit Alkohol von 80—85 % und wäschst es mit Alkohol aus. Dann zieht man dasselbe wiederholt mit heifsem Alkohol aus, sättigt die Auszüge mit trockner Soda und filtrirt heifs. Die ausgeschiedenen Salze kocht man mit Benzol oder Ligroïn aus und krystallisirt das in Lösung gegangene Salz wiederholt aus Benzol oder Ligroïn um. Zur Darstellung der Säure löst man das Natriumsalz in wenig warmem Eisessig, lässt erkalten, giebt verd. H_2SO_4 hinzu und schüttelt um. Der erhaltene Niederschlag wird durch Dekantation mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Oder man erhitzt das Ammoniaksalz auf 130—140° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 233).

Sehr feine Nadeln (aus warmem Alkohol). Wird bei 55—56° butterartig weich und schmilzt bei 62,5°. Etwas löslich in warmem Wasser und verd. Essigsäure, sehr leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ätzenden oder kohlensauren Alkalien leicht in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure.

$(NH_4)_2.C_{39}H_{75}PO_8$. *Darstellung.* Man leitet in eine erwärmte Lösung der (rohen) Distearylglycerinphosphorsäure in Benzol oder Ligroïn Ammoniakgas, wäscht das ausgeschiedene Salz mit heifsem Alkohol und krystallisirt es aus Benzol oder Aether um. — Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol. Schmilzt bei 130—150° und verliert dann allmählich alles NH_3. — $Na_2.C_{39}H_{75}PO_8$. Flocken aus mikroskopischen Prismen bestehend. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, Aether, Ligroïn oder Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 180—200°. — Die Salze der Erden und schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Niederschläge. — Das saure Neurinsalz (isomer mit Lecithin) ist amorph, leicht löslich in warmem Alkohol. Mit $PtCl_4$ liefert es einen Niederschlag von salzsaurem Neurin-Platinchlorid.

Chlorid $C_{39}H_{75}PO_6Cl_2 = (C_{18}H_{35}O_2)_2.C_3H_5.O.POCl_2$. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Distearin $C_{39}H_{76}O_5$ einige Stunden lang mit 1 Thl. $POCl_3$, entfernt dann durch Einleiten von Luft bei 24—30° die gelöste Salzsäure, löst den Rückstand in wenig warmem Aether und fällt die Lösung durch das doppelte Volumen absol. Alkohols. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum über H_2SO_4 und KOH verdunstet und der Rückstand aus wenig Aether umkrystallisirt (HUNDESHAGEN). — Keilförmige, dreieckige Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 24°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aeufserst leicht zersetzbar; mit Wasser und Alkohol erfolgt Spaltung in HCl, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure.

Andere Stearylglycerinphosphorsäuren: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 248.

Acetodistearin $C_{41}H_{78}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Distearin und Essigsäureanhydrid bei 120° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 230). — Undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 28—30°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Tristearin $C_{57}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$. *Vorkommen.* In vielen Fetten, namentlich den festen Fetten des Thierreichs. — *Bildung.* Monostearin wird 3 Stunden lang mit 15—20 Thln. Stearinsäure auf 275° erhitzt (BERTHELOT). — *Darstellung.* Es gelingt nicht, durch (selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, *J.* 1852, 507) völlig reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, *J.* 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und PIMENTEL aus dem Fett der Samen von Brindonia indica reines (bei 70° schmelzendes) Tristearin. — Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei 55° und dauernd bei 71,5° (HEINTZ). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 0,9245 bei 65,5° (DUFFY). Destillirt unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

Diglycerinstearat $C_{24}H_{48}O_6 = (OH)_2.C_3H_5.O.C_3H_5(OH).C_{18}H_{35}O_2$. *Bildung.* Aus Stearinsäure und stark erhitztem Glycerin bei 230—250° (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 252). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Erythritmonostearat $C_{22}H_{44}O_5 = C_4H_9O_3(C_{18}H_{35}O_2)$. Wachsartig. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. org. synth.* 2, 224).

Quercitdistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Quercit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Pinitdistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Pinit und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 216). — Fest.

Pinittetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$(?). *Bildung.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

Mannitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ (BERTHELOT giebt die Formel $C_{78}H_{152}O_{11}$). *Darstellung.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei 200—250° (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 191). — Wachsartige Masse, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wenig löslich in Aether, löslich in CS_2. Zerfällt, beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd, in Mannitan und Stearinsäure.

Mannitanhexastearat (?) $C_{114}H_{216}O_{11}$. *Bildung.* Aus Mannit und viel überschüssiger Stearinsäure bei 220—250° (BERTHELOT). — Fest.

Dulcitandistearat $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 210). — Krystallinisch.

Dulcitantetrastearat $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$. *Bildung.* Aus Dulcit und stark überschüssiger Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT).

2. **Neurostearinsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Phrenosin (s. Glukoside) mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf 130° (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 25). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Lässt sich im Vakuum destillisiren.

3. **Dioktylessigsäure** $CH(C_8H_{17})_2.CO_2H$. *Bildung.* Dioktylmalonsäure $C(C_8H_{17})_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Dioktylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 165). Beim Kochen von Dioktylacetessigäther mit 3 Thln. Kali und 3/4 Thln. Wasser (GUTHZEIT, *A.* 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 270—275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässerigen Lösungen als flockiger Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — $Ag.\bar{A}$. Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

Aethylester $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 275—280° bei 100 mm (GUTHZEIT, *A.* 204, 13).

19. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$.

Vorkommen. In der Butter (HEINTZ, *P.* 90, 146). Im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis hypogaea; GÖSSMANN, *A.* 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von Nephelium lappaceum (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig Oelsäureglycerid (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Brassidinsäure $C_{22}H_{42}O_2$ mit Aetzkali (GOLDSCHMIDT, *J.* 1877, 728). — *Darstellung.* Wie bei Stearin- oder Palmitinsäure.

Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75°. Die Salze gleichen denen der Stearinsäure.

Salze: SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 257. — $K.C_{20}H_{39}O_2$. Scheidet sich aus der heifsen alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. — $Mg.\bar{A}_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung nadelförmig ab. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

Ester (CALDWELL, *A.* 101, 97). **Methylester** $C_{21}H_{42}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.CH_3$. Schuppen. Schmelzp.: 54—54,5°.

Aethylester $C_{22}H_{44}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.C_2H_5$. Zähe Krystallmasse. Schmelzp.: 50°.

Isoamylester $C_{25}H_{50}O_2 = C_{20}H_{39}O_2.C_5H_{11}$. Schuppen. Schmelzp.: 44,8—45°.

Monoarachin $C_{23}H_{46}O_4 = (OH)_2C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)$. Körner. Fast unlöslich in kaltem Aether (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 355).

Diarachin $C_{43}H_{84}O_5 = (OH)C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_2$. Feine Körner. Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in CS_2 (BERTHELOT).

Triarachin $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$. Aehnelt dem Mono- und Diarachin. Sehr wenig löslich in Aether (BERTHELOT).

20. Medullinsäure $C_{21}H_{42}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Knochenmarkfett des Ochsen, neben Palmitin- und Oelsäure (EYLERTS, *J.* 1860, 325). — Schmilzt bei 72,5°.

21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$.

Vorkommen. Im Behenöl (aus dem Samen von Moringa oleïfera) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. — $Na.C_{22}H_{43}O_2$. Gallerte; wird durch viel Alkohol krystallinisch. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$.

Aethylester $C_{24}H_{48}O_2 = C_{22}H_{43}O_2.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 48—49° (VÖLCKER, *A.* 64, 344).

22. Säuren $C_{24}H_{48}O_2$.

1. **Gingkosäure.** *Vorkommen.* Im Fruchtfleisch von Salisburia adiantifolia (Gingko biloba). — Schmelzp.: 35° (SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 529).

2. **Paraffinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Paraffin mit rauchender Salpetersäure (POUCHET, *Bl.* 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45 bis 47°. Löst sich nicht in Wasser und verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. — Die Alkalisalze sind amorph und zerfliefslich.

3. **Lignocerinsäure.** *Vorkommen.* Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1713). — *Darstellung.* Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von 90 %). Beim Erkalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerinsäure. Der Alkohol wird vom erstarrten Paraffinkuchen abgegossen und dieser noch einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die ausgeschiedene Säure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn um (behufs Entfernung eines beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzgeist und HCl — in den Methylester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man löst die Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Ligroïn und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um.

Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen blätterig-krystallinisch. Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol, Ligroïn, $CHCl_3$, Eisessig.

$Na.C_{24}H_{27}O_2$ (bei 100°). Pulver. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Pulver, löst sich in Wasser zur Seifengallerte. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Niederschlag erhalten. Pulver. Schmelzp.: 117°. Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Blaugrüner Niederschlag. Kaum löslich in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heifsem Benzol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{25}H_{50}O_2 = C_{24}H_{47}O_2.CH_3$. Fettglänzende, spiefsige Blättchen. Schmelzp.: 56,5—57°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, etwas weniger in Aether, Benzol, Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1717).

Aethylester $C_{26}H_{52}O_2 = C_{24}H_{47}O_2.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester. Schmelzp.: 55°. Siedet unzersetzt bei 305—310° bei 15—20 mm (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1715). Zerfällt bei der Destillation, unter gewöhnlichem Druck, gröfstentheils in Aethylen und Lignocerinsäure und daneben in CO_2, ein Keton $C_{47}H_{94}O$ (?) und Paraffin.

4. **Carnaubasäure.** *Vorkommen.* An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 306). — Schmelzp.: 72,5°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

$Pb.\bar{A}_2$ (bei 103°). Niederschlag. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Eisessig

23. Hyaenasäure $C_{25}H_{50}O_2$.

Vorkommen. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von Hyaena striata, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, *A.* 129, 168). — Krystallkörner; Schmelzp.: 77—78°. — $Ca(C_{25}H_{49}O_2)_2$. Krystallpulver; Schmelzp.: 85—90°. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem absolutem Alkohol und daraus in mikroskopischen Nadeln sich abscheidend.

24. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ (oder $C_{26}H_{52}O_2$?).

Vorkommen. Frei im Bienenwachs (BRODIE, *A.* 67, 180) und im Carnaubawachs (BÉRARD, *Z.* 1868, 415). Als Cerotinsäurecerylester im chinesischen Wachs (BRODIE). An Alkohole gebunden im Wollschweifse der Schafe (BUISINE, *Bl.* 42, 201). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 65). Mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Cerotinsäure (POUCHET, *B.* 7, 1453). — *Darstellung.* Bienenwachs wird 4—5mal mit Alkohol ausgekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisirt, bis sie bei 70° schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether aus. Man zerlegt das Bleisalz mit Essigsäure und krystallisirt die Säure aus absolutem Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch $BaCl_2$ gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE).

Körnige Krystalle; Schmelzp. 78°.

Salze: NAFZGER, *A.* 224, 237. — Na.$\bar{A}$ (bei 110°). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Krystallen besteht. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroïn und Benzol. — K.$\bar{A}$. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Blättchen besteht. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Benzol. — Mg.$\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 140—145°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wenig löslich in Benzol. — Pb.$\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 112,5—113,5°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in heifsem Benzol und krystallisirt daraus in Nadeln. — Cu.$\bar{A}_2$. Ist, nach dem Trocknen, ein feines grünblaues Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, löslich in kochendem Benzol. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Methylester $C_{28}H_{56}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.CH_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60°. Destillirt im Vakuum unzersetzt (NAFZGER, *A.* 224, 233).

Aethylester $C_{29}H_{58}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.C_2H_5$. Feine, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol) (NAFZGER, *A.* 224, 234). Schmelzp.: 59—60° (BRODIE, *A.* 67, 189). Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft in Cerotinsäure, Aethylen, CO_2, den Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{54}$ und das Keton $C_{53}H_{106}O$.

Cerylester $C_{54}H_{108}O_2 = C_{27}H_{53}O_2.C_{27}H_{55}$. Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen Wachses und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden. Im Opiumwachs (HESSE, *B.* 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE, *A.* 67, 213).

25. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$.

Bildung. Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 220° (BRODIE, *A.* 71, 149; PIEVERLING, *A.* 183, 353; STÜRCKE, *A.* 223, 295).

Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 90° (STÜRCKE). Leicht löslich, in der Wärme, in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn, schwer in Aether.

Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91° schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (?) (SCHALFEJEW, *Ж.* 11, 113).

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Chloroform. Krystallisirt aus Toluol, bei gewöhnlicher Temperatur, in Nadeln (P.). Schmilzt bei 118—119° (STÜRCKE). — Ag.$\bar{A}$. Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in $CHCl_3$ und Toluol (P.).

Aethylester $C_{32}H_{64}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_2H_5$. Schüppchen; Schmelzp.: 73° (PIEVERLING, *A.* 183, 355).

Isoamylester $C_{35}H_{70}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_5H_{11}$. Nadeln; Schmelzp.: 69° (PIEVERLING, *A.* 183, 356).

Eine bei 89—90° schmelzende **Säure** $C_{30}H_{60}O_2$ (?) ist, in kleiner Menge, im Bienenwachse enthalten (NAFZGER, *A.* 224, 249; vgl. SCHALFEJEW, *B.* 9, 278; *Ж.* 9, 96 u. 325; ZATZEK, *M.* 3, 678).

26. Dicetylessigsäure $C_{34}H_{68}O_2 = CH(C_{16}H_{33})_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dicetylmalonsäure (GUTHZEIT, *A.* 206, 365).

Krystallinisch. Schmelzp.: 69—70°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

$Ag.C_{34}H_{67}O_2$. Amorpher Niederschlag.

27. Theobromsäure $C_{64}H_{128}O_2$.

Vorkommen. In der Cacaobutter (KINGZETT, *B.* 10, 2243). — Schmelzp.: 72,2°.

Trennung homologer Fettsäuren.

a. **Nichtflüchtige Säuren.** Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der Säuren und fällt sie partiell durch eine koncentrirte wässerige Lösung von Magnesiumacetat, so dass jedesmal nur etwa $^{1}/_{20}$ der gelösten Säuren gefällt wird (HEINTZ, *J. pr.* 66, 1). Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, *A.* 91, 141) anwenden. Zuletzt setzt man, vor dem Fällen, der Lösung etwas Ammoniak zu. Bei Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt. Man wendet dann, sobald $Mg(C_2H_3O_2)_2$ keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst, durch Aether, Bleisalze der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Zuweilen bedarf es einer erneuerten, partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert und wenn bei partieller Fällung mit $Mg(C_2H_3O_2)_2$ aus den Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (HEINTZ). Ein Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (HEINTZ, *A.* 92, 295).

Ein Gemisch von

100	Thln.	Stearinsäure	und	0	Thln.	Palmitinsäure	schmilzt	bei	69,2°
90	„	„		10	„	„	„	„	67,2°
70	„	„		30	„	„	„	„	62,9°
50	„	„		50	„	„	„	„	56,6°
30	„	„		70	„	„	„	„	55,1°
10	„	„		90	„	„	„	„	60,1°
0	„	„		100	„	„	„	„	62°.

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge aber undeutlich-krystallinisch.

b. **Flüchtige Säuren** werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man theilt die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern hinzu und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Kalis. Ueberwiegt in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein im Retortenrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das Destillat dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so bleibt dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (LIEBIG, *A.* 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht getrennt werden (VEIEL, *A.* 148, 163). — Bei der Destillation eines wässerigen Gemenges von 3 g Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen) erst die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (FITZ, *B.* 11, 46). Dieses Verfahren eignet sich auch zur Trennung anderer homologer Säuren $C_nH_{2n}O_2$; stets destillirt die Säure mit höherem Molekulargewicht zunächst über (HECHT, *A.* 209, 319). Man unterhält, während der Destillation, durch Nachgiefsen, das Wasser stets auf gleichem Niveau.

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silbercarbonat fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 296).

Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den vieler Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte, wegen der ausnehmend geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten, bisher nicht festgestellt werden.

Aepfeläther: 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

Ananasäther: Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

Aprikosenäther: Buttersäureamylester und Isoamylalkohol.

Birnenäther: 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Thle. Weingeist.

Erdbeeräther: Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

Kirschenäther: Essig- und Benzoësäureäthylester.

Maulbeeräther: Korksäureäthylester.

Melonenessenz: Sebacylsäureäthylester in Weingeist gelöst (WAGNER).

Quittenäther: Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, *Jahresber. d. chem. Technol.* 1866, 305).

Cognacessenz: Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

Rumessenz: Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt mit gebranntem Zucker.

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasser und $^1/_2$ Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im koncentrirten Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz und Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit dem Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Caprinsäure, etwas Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol und theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264).

Das Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins hält Propylalkohol (CHANCEL, *J.* 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, *A.* 88, 325) und höhere Homologe.

Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (DUMAS, *A.* 13, 80). WÜRTZ (*A.* 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* 1854, 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelfuselöls sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigens KOLBE, *A.* 41, 53; MULDER, *Berzel. Jahresber.* 23, 456). WETHERILL (*J.* 1853, 441) konnte darin Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, aufser Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WÜRTZ, *A.* 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, *A.* 105, 64). An Säuren sind darin aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, *J.* 1852, 498; FEHLING, *J.* 1853, 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, Caprinsäure und wenig Caprylsäureisoamylester (ROWNEY, *J.* 1851, 442; 1852, 499).

Im Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (*A.* 101, 94) Isoamylalkohol, einen bei 160° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und Links-Borneol $C_{10}H_{18}O$ (vgl. PERROT, *A.* 105, 67).

Es verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder weniger Weingeist enthalten.

Fette und fette Oele.

Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen fast ganz aus Glycerinestern der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n-2}O_2$. Die Fette des Pflanzen- und Thierreiches sind Neutralfette und enthalten nur Spuren freier, flüchtiger und nicht flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs-, resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren (RECHENBERG, *J. pr.* [2] 24, 512; vgl. KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Die Fette sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroïn). Man bezeichnet die flüssigen Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier einen dauernden, durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist unter Entwickelung von Akroleïn, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zustande sind die Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht ranzig und dann übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fettsäuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schneller. Ebenso durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Ammoniak zerlegt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (ROWNEY, *J.* 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vorzugsweise Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). — Kleine Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, indem das flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaïdinsäureglycerid übergeht. — Am meisten verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je mehr Oelsäure in einem Fette enthalteu ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsäure darin enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden fest (verharzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend beschleunigt

(Firnissdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das Leinöl — die Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$) an Glycerin gebunden.

Quantitative Bestimmung der Fette. Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen hierzu geeigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (*Fr.* 17, 320; vgl. *Fr.* 14, 82) zusammengestellt. — Apparat von TSCHAPLOWITZ, *Fr.* 18, 441. Den Gehalt der Fette und Oele an freien Fettsäuren ermittelt man durch Titriren einer, mit Rosolsäure versetzten, alkoholischen (10 g Oel, 100 ccm Alkohol von 90%) oder ätherisch-alkoholischen Lösung der Fette mit Barytwasser (7 g Barythydrat im Liter) (STOHMANN, *J. pr.* [2] 24, 510). — Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen: HAUSAMANN, *Fr.* 21, 447; GRÖGER, *Fr.* 22, 289; vgl. ZULKOWSKY, *B.* 16, 1140, 1315. Totalanalyse der Fette: YSSEL, GEITEL, *Fr.* 22, 456. Bestimmung der freien Fettsäuren: KRECHEL, *Fr.* 23, 261. Gehalt verschiedener Samen und Früchte an Oel: CLOËZ, *J.* 1865, 630.

1. **Pflanzenfette** (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches S. 191).

a. **Nicht trocknende Oele.** Zusammensetzung einiger ostindischer Fette: OUDEMANS, *J.* 1866, 696.

Im Fette aus den Samen einer **Anacardiacee** fand REINITZER (*M.* 3, 266) 57,9% Tristearin und 42,1% Trioleïn, aber kein Tripalmitin.

Bassiafett. Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und an der Westküste Afrika's gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus Bassia latifolia hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (HARDWICK, *J.* 1849, 342; HEINTZ, *J.* 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von Bassia Parkii) bestehen aus 29,7% Oelsäure und 70,3% Stearinsäure; Palmitinsäure und andere Säuren fehlen (OUDEMANS, *J.* 1863, 333). (Wegen des Reichthums an Stearinsäure ein vorzügliches Material zur Kerzenfabrikation).

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von Bassia latifolia. — Aufserdem werden aus B. butyracea und B. longifolia Fette gewonnen.

Das Oel der **Baumwollensamen** enthält überwiegend Oelsäure und daneben Palmitinsäure (SLESSOR, *J.* 1859, 366).

Das Oel der **Para-Nüsse** (Bertholletia excelsior) besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, *A.* 98, 120).

Das Oel von **Brindonia indica** hält Stearinsäure und Oelsäure(?) (BOUIS, D'OLIVEIRA, *J.* 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält daneben Palmitin- und Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, *A.* 90, 126). Die Cacaobohnen (Samen von Theobroma Cacao — Centralamerika) haben 50% Fett, das bei 21° schmilzt (HERBST, *Fr.* 22, 278) und schwer ranzig wird.

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (Cocos nucifera — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ (FEHLING, *A.* 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, *A.* 66, 290) und zwar $^1/_5$% von der ersteren Säure, $^2/_5$% von der zweiten und $3^1/_3$% von der letzteren (OUDEMANS, *J.* 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY; BIZIO, *J.* 1864, 340). — Die Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLINO, *B.* 5, 731).

Das Fett der Früchte von **Cylicodaphne sebifera** (Java) hält 14% Elaïn und 85,2% Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von Hylocarpus carapa gewonnen, hält Palmitinsäureglycerid (WONFOR, *J.* 1870, 862).

Das **Crotonöl**, aus den Samen von Croton Tiglium gewonnen, hält die Glyceride der flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure und einer Säure $C_7H_{12}O_2$ (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 26 u. 549; SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 94), — und der nicht flüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, *A.* 105, 9). — Das Crotonöl, innerlich eingenommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotes** (Früchte von Mangifera Gabonensis Aubry — Gabon) besteht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von Irwingia Barteri Hook (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstellung einer chokoladenartigen Masse.

Erdnussöl aus den Samen von Arachis Hypogaea (in den Tropenländern). Die Samen enthalten 43—50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachin-

säure (GÖSSMANN, *A.* 89, 1) und Hypogäsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230) besteht. Anwendung als Speiseöl, Brennöl, zur Seifenfabrikation.

Kartoffelfett. Weiſse Kartoffeln haben 0,065—0,082% Fett (EICHHORN, *J.* 1852, 521), Palmitinsäure und Myristinsäure enthaltend.

Kokkelskörnerfett (aus dem Samen von Menispermum Cocculus) hält Oelsäure und Stearinsäure, auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, *A.* 42, 254; CROWDER, *J.* 1852, 520).

Lorbeerfett wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von Laurus nobilis gewonnen. Hält Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ (MARSSON, *A.* 41, 329; GROSOURDI, *J.* 1851, 562).

Madiaöl, aus den Samen von Madia sativa gewonnen, hält Palmitin- und Stearinsäure (LUCK, *A.* 54, 124).

Mafurratalg, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Oleïn und Palmitin (PIMENTEL, BOUIS, *J.* 1855, 520).

Das Oel der **Maïssamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine Seife bildend. Zusammensetzung: C = 79,72; H = 11,5% (FRESENIUS, *A.* 45, 127). Spec. Gewicht des Oeles = 0,9086 bei 12°. Es enthält 76,5—79,9% Oelsäure und 12,4—13,9% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 143).

Mandelöl wird durch Pressen von süſsen oder bittern Mandeln gewonnen. Erstere geben eine gröſsere Ausbeute an Oel (über 50%), welches fast nur aus Trioleïn besteht.

Moringaöle. Die Samen von M. oleïfera Sam. sind sehr ölreich. Das Oel — Behenöl — wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Behensäure, Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, *A.* 64, 342). — Im Oele von Moringa aptera fand WALTER (*A.* 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

Fette von **Myristica**-Arten. Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse (Samen von M. moschata) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile und nicht flüchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett besteht wesentlich aus Myristin (PLAYFAIR, *A.* 37, 152).

Otobafett von M. Otoba (Neu-Granada) hält Myristin, Oleïn und indifferentes Otobit (URICOCHEA, *A.* 91, 369).

Bicuhibafett von M. officinalis (Brasilien) wird, wie Muskatbutter, in der Medicin und Parfümerie verwendet. Die Zusammensetzung dürfte eine ähnliche sein. PECKOLT (*J.* 1861, 767) will aus Bicuhiba-Fett eine besondere Bicuhibinsäure isolirt haben.

Olivenöl (Baumöl) wird aus den Früchten von Olea europaea gewonnen. Das durch kalte Pressung zuerst erhaltene, reinere Produkt heiſst Provencer-Oel (Jungfernöl); das zweite Produkt, durch heiſse Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heiſst Baumöl; es ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ, *J.* 1857, 353). Liefert beim Behandeln mit Vitriolöl: Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und den Schwefelsäureester $(C_{18}H_{33}O_3)_2(C_3H_5.OH)_2.SO_4$ (s. Oxyölsäure).

Palmöl wird aus den Früchten von Elaeis guineensis (Westküste von Afrika) bereitet. Es enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden (PELOUZE, BOUDET, *A.* 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von Elaeis guineensis wird das **Palmkernöl** bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Trioleïn, — 33% Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproïn (OUDEMANS, *J.* 1870, 862).

Pichurimtalg aus den Fabae pichurim majores (Samen von Nectandra Puchury major NEES — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, *A.* 53, 390). Die Samen dienen in der Parfümerie und wurden früher in der Medicin, als Surrogat der Muskatnüsse, benutzt.

Pineytalg, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (Vateria indica) bereitet, hält freie Fettsäuren: 75% Palmitinsäure und 25% Oelsäure (DAL SIE, *J.* 1877, 954).

Rapsöl (Raps, Winterraps) wird aus den Samen von Brassica Napus bereitet; — Br. campestris D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — Br. Rapa L. liefert das Rübsenöl. Br. campestris ist am ölreichsten (die Samen liefern bis zu 40% Oel). — Die Zusammensetzung der Oele aus Brassica-Arten stimmt überein mit jener der fetten Oele der Senfsamen.

Ricinusöl (Castoröl). Die Samen von Ricinus communis halten 40—45% Oel, das aus den Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure $C_{18}H_{34}O_3$ besteht (SAALMÜLLER, *A.* 64, 108; SVANBERG, KOLMODIN, *J.* 1847/48, 564). Bei der trockenen Destillation von Ricinusöl entweicht Akroleïn, es destillirt Oenanthol über, und im Rückstande bleibt Polyundecylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)x$. Bei der Destillation unter schwachem Druck erhält man Oenanthol $C_7H_{14}O$ und Undecylensäure $C_{11}H_{20}O_2$ (KRAFFT, *B.* 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3 = C_7H_{14}O + C_{11}H_{20}O_2$. Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Ricinusöl zu Oenanthsäure, mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Azelaïnsäure und Korksäure (ARPPE, *A.* 120, 288) und β-Pimelinsäure. Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron

werden Methylcaprinyl $CH_3.CO.C_6H_{13}$, sekundärer Oktylalkohol $C_8H_{18}O$ und Sebacinsäure erhalten. Liefert mit Vitriolöl: Dioxyricinolsäure $C_{18}H_{34}O_5$ und den Schwefelsäureester $(C_{18}H_{33}O_5)_2(C_3H_5.OH)_2.SO_4$ (s. Dioxyricinolsäure). — Das Ricinusöl findet in der Medicin, als Schmiermittel und zur Darstellung von Türkischrothöl Verwendung.

Dem Ricinusöle nahe verwandt ist das Oel aus den Samen von **Curcas purgans** (Cap Verdische Inseln). Es wirkt heftig purgirend und liefert bei der Destillation mit Aetznatron ebenfalls sekundären Oktylalkohol (SILVA, *Z.* 1869, 185). — Das Oel der Samen von **Jatropha Curcas** besteht aus den Glyceriden der Isocetinsäure $C_{15}H_{30}O_2$ und einer Säure $C_{18}H_{34}O_3$ (BOUIS, *J.* 1854, 462), offenbar Ricinolsäure, insofern das Oel bei der Destillation mit Kali sekundären Oktylalkohol liefert (UBALDINI, ARNAUDON, *J.* 1858, 536).

Fett der schwarzen **Senfsamen** (Sinapis nigra L. = Brassica nigra KOCH). Es enthält die Glyceride von Erucasäure, Behensäure und einer flüssigen Säure, aber keine Stearinsäure (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1874, 920; vgl. DARBY, *J.* 1849, 348). In dem fetten Oele aus weifsem Senfsamen (Sinapis alba) fand DARBY Erucasäure und Oelsäure(?).

Sesamöl wird aus den Samen von Sesamum orientale L. gewonnen. Es findet eine ähnliche Verwendung wie Olivenöl, zu dessen Verfälschung es vielfach benutzt wird. Reaktionen des Sesamöles: POHL, *J. pr.* 63, 400.

Oel der Samen von **Soja hispida**. Spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Hält Tripalmitin und Tristearin (MEISEL, BÖCKER, *M.* 4, 365).

Das als Speiseöl vielfach benutze Oel der **Sonnenblumensamen** (Helianthus annuus L.) scheint Oelsäureglycerid zu enthalten.

Im Oele der Samen des **Spindelbaumes** (Evonymus europaeus) hat SCHWEIZER (*J.* 1851, 444) die Glyceride von Oelsäure, Palmitinsäure und daneben von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen.

Der **chinesische Pflanzentalg**, aus den Früchten von Stillingia sebifera gewonnen, hält nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid (MASKELYNE, *J.* 1855, 519). — Anwendung zur Kerzen- und Seifenfabrikation.

Das Oel aus den Samen von **Thevetia nereïfolia** besteht aus 63% Trioleïn und 37% Tripalmitin und Tristearin (DE VRY, *J.* 1881, 1024).

Die **Traubenkerne** enthalten 15—18% fettes Oel, das aus den Glyceriden der Erucasäure (bildet etwa die Hälfte des Säuregemenges), Palmitinsäure, Stearinsäure (beide in sehr geringer Menge) und einer Säure besteht, deren Blei- und Baryumsalz schmierige Massen sind (FITZ, *B.* 4, 910).

b. **Trocknende Oele.** Die trocknenden Oele enthalten keine Oelsäure; sie erhärten daher nicht beim Behandeln mit salpetriger Säure. Beim Eintrocknen an der Luft absorbiren sie Sauerstoff und geben dabei einen Theil des Kohlenstoffes als CO_2 und einen Theil des Wasserstoffes als H_2O ab. Nach 18 Monaten wogen z. B. 10 g Leinöl 10,703 g und zeigten folgende Zusammensetzung (CLOËZ, *Bl.* 3, 41):

	Leinöl		Mohnöl	
	Frisch	nach 10 Monaten	Frisch	nach 10 Monaten
C	77,57	67,55	77,50	66,68
H	11,33	9,88	11,40	9,94
O	11,10	22,57	11,10	23,38
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Leinöl wird durch Pressen der Leinsamen (von Linum usitatissimum) bereitet. Die Leinsaat hält etwa 33% Oel, von welchem durch kaltes Pressen 21—22%, durch heifses Pressen bis zu 28% gewonnen werden. Der Rückstand bildet die als Viehfutter geschätzten Oelkuchen. Das durch kaltes Pressen erhaltene Oel ist gelb, das durch heifses Pressen erhaltene dunkelgelb. Spec. Gew. = 0,93515 bei 15° (CLOËZ). Besteht zu etwa 80% aus dem Glyceride der Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$ (SCHÜLER, *A.* 101, 252) und den Glyceriden der Palmitinsäure, Myristinsäure und Oelsäure(?) (MULDER, *J.* 1865, 323). Bei der trockenen Destillation des Leinöls bilden sich Akroleïn, Palmitin-, Myristin-, Sebacinsäure und ein kautschukartiger Rückstand $C_{32}H_{54}O_3$ (?) (MULDER). — Die ausgedehnteste Verwendung findet das Leinöl in der Malerei und zur Darstellung von Firnissen. Durch Erhitzen mit Bleiglätte, Braunstein oder borsaurem Manganoxydul gewinnt das Leinöl die Eigenschaft, viel rascher an der Luft einzutrocknen, als im ungekochten Zustande. Das gekochte Leinöl führt den Namen Leinölfirniss. Es wird für sich angewendet und bildet den Hauptbestandtheil der fetten Firnisse, welche durch Auflösen von Copal, Bernstein u. s. w. in Leinölfirniss dargestellt werden. Der Zusatz von wenig borsaurem Manganoxydul soll das Verharzen des Leinöls sehr beschleunigen.

Der mit Kienruss und etwas Seife versetzte Leinölfirniss bildet die Druckerschwärze. Die Seife erleichtert das Loslösen der Schwärze von den Lettern. — Der Glaserkitt besteht aus gekochtem Leinöl und Kreide.

Das Oel des **chinesischen Oelbaumes** (aus den Samen von Elaeococcus vernicia) ist das am schnellsten trocknende Oel. Die Samen halten 41% Oel vom spec. Gew. = 0,9362 (CLOËZ, *Bl.* 26, 286). 72% des Oeles bestehen aus dem Glycerid der Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$; der Rest besteht aus dem Glycerid der Oelsäure. Wird das Oel dem Lichte ausgesetzt, so wird es fest, weil es, ohne Gewichtsänderung, in das Glycerid der isomeren Elaeostearinsäure übergeht. Erhitzt man das Oel längere Zeit bei Luftabschluss auf 180°, so verliert es die Fähigkeit, am Lichte fest zu werden. Es ist dann in das isomere Elaeolinsäureglycerid umgewandelt (CLOËZ, *J.* 1876, 905).

Hanföl, aus den Samen von Cannabis sativa bereitet, trocknet schnell.

Das **Mohnöl** wird aus den Mohnsamen (Papaver somniferum) dargestellt. Gewöhnlich verwendet man die Samen von P. nigrum D. C., doch giebt P. album D. C. ein feineres Oel. Oelgehalt etwa 50%. Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (CLOËZ). Hält Leinölsäure (OUDEMANS, *J.* 1858, 304), Palmitinsäure und Stearinsäure, aber weder Myristin-, noch Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1863, 333; vgl. dagegen MULDER, *J.* 1865, 323).

Wallnussöl wird durch Pressen der von ihrer äufseren Schale befreiten Nüsse (Juglans regia) bereitet. Das kalt gepresste Oel ist kaum gefärbt und wohlschmeckend. Es dient als Speiseöl und in der Malerei. Es enthält Leinölsäure, Myristin- und Laurinsäure (MULDER, *J.* 1865, 323).

Folgende Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von Hesperis matronalis, Sonnenblumenöl, Oel aus Pinus sylvestris, vgl. CLOËZ, *Bl.* 3, 46.

2. **Thierische Fette.** Bestandtheile: HEINTZ, *J. pr.* 66, 17. Elementarzusammensetzung der Fette: SCHULZE, REINECKE, *A.* 142, 191.

	Hammel	Ochse	Schwein	Hund	Katze	Pferd	Mensch	Butter
C	76,6	76,5	76,5	76,6	76,6	77,1	76,6	75,6
H	12,0	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,9	11,9.

Age, Axin ist das Fett einer mexikanischen Coccus-Art (Coccus axin) und besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ (HOPPE, *J.* 1860, 324).

Butter besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (HEINTZ) und der flüchtigen Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (LERCH, *A.* 49, 212). Butter enthält etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (HEHNER, *Fr.* 16, 145; FLEISCHMANN, VIETH, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (REICHERT, *Fr.* 18, 70). (Nachweis fremder Fette in der Butter). Der Gehalt an flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren ist ein wechselnder. Im Oktober, November, December und Januar hält die Butter am wenigsten flüchtige Säuren, vom Mai bis August am meisten (MUNIER, *Fr.* 21, 397; vgl. dagegen REICHARDT, *Fr.* 23, 566). Spec. Gewicht des geschmolzenen und filtrirten Butterfettes = 0,9275 bei 15° (BLYTH, *Fr.* 21, 437). (Kunstbutter hat ein viel geringeres spec. Gewicht, Mittel = 0,8467).

Cantharidenfett. *Darstellung.* Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (GÖSSMANN, *A.* 86, 317; 89, 123).

Eieröl hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (GOBLEY, *A.* 60, 277). Der Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

Elephantenfett besteht aus 21% Palmitin und 79% Oleïn (FILHOL, JOLY, *J.* 1852, 519).

Gänsefett hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben flüchtigen Säuren wie in der Kuhbutter (GOTTLIEB, *A.* 57, 34).

Im Gänsefett fand LEBEDEW (*H.* 6, 143): Peritonealfett (aus Umhüllung der Leber) spec. Gew. = 0,9227, 64,3—66,2% Oelsäure, 24,6—27,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzpunkt des Gemenges 28°); Darmfett 63,7—66,4% Oelsäure, 29,9—31,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzp.: 39,5°); Fett aus dem Mesenterium (Schmalz) 68,7% Oelsäure, 21,2% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzp.: 37,5°).

Hammelfett besteht wesentlich aus Stearin und, zum kleinern Theile, aus Palmitin und Oleïn (HEINTZ).

Leichenwachs (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem Boden. Entsteht aus Muskeln (Eiweifssubstanzen), aber weder aus fettfreien Muskeln, noch aus reinem Fibrin (KRATTER, *J. Th.* 1881, 45). Besteht aus freien Fettsäuren:

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (GREGORY, *A.* 61, 361; WETHERILL, *J.* 1855, 517). Nach EBERT (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs wesentlich aus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Oxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_3$.

Menschenfett hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Oleïn (weniger als im Hammelfett) (HEINTZ). Das Fett von Neugeborenen hält dreimal so viel feste Fettsäuren als das Fett von Erwachsenen (LANGER, *M.* 2, 390). An flüchtigen Fettsäuren sind im Menschenfett nur etwas Buttersäure und Capronsäure. 100 Thle. der festen Fettsäuren bestehen (nach LANGER) aus:

	Kind	Erwachsener
Oelsäure	67,75	89,80
Palmitinsäure	28,97	8,16
Stearinsäure	3,28	2,04.

Das Fett des Unterhautzellengewebes hält 79,80% Oelsäure und 15—17% Stearin- und Palmitinsäure; Darmfett hält 74,4 76,6% Oelsäure und 20,9—22,0% Stearin- und Palmitinsäure; Fett eines Lipoms: 67,0% Oleïnsäure, 28—29% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Lungenembolie: 73,2—76,1% Oelsäure, 14% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Fettleber: 65% Oelsäure, 29% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 144). Das Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure schmilzt bei 58—62° (L.). — Menschenfett hält 0,02—0,2% flüchtiger, flüssiger Fettsäuren (LEBEDEW).

Rindstalg hält ebenso viel Oleïn wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmtin und Stearin steht in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,860—0,861. Schmelzp.: 46—47° (Hammeltalg), 45—46° (Rindstalg) (WOLCKENHAAR, *Fr.* 23, 258).

Schweineschmalz hält Palmitin, Stearin und Oleïn.

Das Fett der **Seeschildkröte** hält Palmitin und Oleïn, aber kein Stearin (LINCK, *J.* 1850, 403).

Thran. **Leberthran.** Wird aus den Lebern von Gadusarten (Dorsch = G. Cellarius, Kabeljau = G. Morrhua u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten in Bergen (Norwegen), ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in Newhaven (Schottland). Der aus frischen Lebern und in niederer Hitze (bei etwa 50°) gewonnene Thran ist wenig gefärbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man die zweite Sorte (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die dritte Sorte, den braunen Thran.

Der Leberthran besteht zum gröfsten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus Palmitinsäureglycerid. Er enthält aufserdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Gallenbestandtheile und Spuren von Jod und meist auch von Brom (JONGH, *A.* 48, 362). Das Jod kann dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether entzogen werden. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden. — Der Leberthran trocknet an der Luft leicht ein.

Wallfischthran durch Auslassen des Wallfischspecks (von Balaena misticetus) bereitet, hält die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure.

Der Robbenthran, durch Auslassen des Specks der Robben bereitet (New-Foundland), dient meist als Brennöl.

Delphinthran von Delphinus globiceps, hält Wallrathfett und die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von Delphinus phocaena (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). Der Thran aus der Leber des Haifisches (Squalus maximus) scheint keine Oelsäure zu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, *J.* 1852, 520).

Wallrathöl findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes vom Potfisch (Physeter macrocephalus). Das direkt ausgelassene Oel scheidet an der Luft den gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert beim Verseifen nur sehr wenig Glycerin. Es enthält wesentlich Physetölsäure $C_{16}H_{30}O_2$, Valeriansäure und eine kleine Menge einer festen, fetten Säure (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 185).

Industrie der Fette.

Gewinnung der Oele. Die Samenöle werden vermittelst hydraulischer Pressen aus den zerquetschten oder gepulverten Samen dargestellt. Sehr schleimreiche Samen geben das Oel nur langsam ab und müssen deshalb vorgewärmt werden. Das „kalt geschlagene“ Oel („Jungfernöl“) ist das erste und reinste Produkt. Die Presskuchen pflegt man, unter Zusatz von etwas Wasser, zu zermahlen und nach einer Vorwärmung abermals zu pressen. Auf diese Weise wird das zweite, weniger reine, Produkt erhalten.

Durch die besten Pressen lässt sich nie alles Oel aus den Samen gewinnen. Meist bleiben 6 %, oft auch 10—15 %, Oel in den Pressrückständen zurück. Es erscheint daher rationeller, die Oele auf chemischem Wege, durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff (oder auch Petroleumäther), zu gewinnen. Die Schwefelkohlenstofflösung wird abdestillirt und liefert unmittelbar ein viel reineres Oel, da der Schwefelkohlenstoff harzige und schleimige Substanzen nicht aufnimmt. Die extrahirten Rückstände werden durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff befreit und dienen zur Viehfütterung. Natürlich müssen die Samen vorher gehörig zerkleinert werden. Je trockener dieselben sind, um so leichter erfolgt die Extraktion. Die Ausbeute an Oel ist die theoretische.

Raffiniren der Oele. Die (namentlich durch Pressen bereiteten) Oele enthalten stets Farbstoffe, schleimige Substanzen und Albuminate, beigemengt, deren Gegenwart sehr störend ist, wenn die Oele zum Brennen dienen sollen. Für gewöhnlich genügt es, die Oele mit einer kleinen Menge Vitriolöl (etwa 1 %) zu schütteln, um die Unreinigkeiten niederzuschlagen. Das Oel wird dann gewaschen (unter Zusatz von Kalk oder Soda) und nöthigenfalls filtrirt.

Beim Raffiniren mit Vitriolöl kann es geschehen, dass die Schwefelsäure sich mit dem Oele verbindet und dann im gewaschenen Oele zurückbleibt. Ein solches Oel reagirt neutral, aber durch Wärme und Feuchtigkeit tritt eine Zerlegung ein: die Schwefelsäure wird frei und greift dann Metalle an. Besonders in Schmierölen ist die Gegenwart von gebundener Schwefelsäure sehr gefährlich. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, statt der freien Schwefelsäure, ein Gemenge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oder Chlorzinklösung anzuwenden. Auch durch partielle Verseifung mit Alkalien sollen sich die Unreinigkeiten aus rohem Oele leicht entfernen lassen.

Bleichen der Oele. Die meisten Oele bleichen beim Stehen am Lichte und an der Luft. Da eine solche Bleichung nur langsam verläuft, so zieht man es vor, die Oele (z. B. Palmöl) kurze Zeit auf 240° zu erhitzen, oder man behandelt sie mit chemischen Mitteln (Braunstein und Salzsäure, $K_2Cr_2O_7$ und HCl u. s. w.).

Talg wird durch einfaches Ausschmelzen gewonnen. Da sich hierbei stets ein unerträglicher Geruch verbreitet, so nimmt man das Ausschmelzen in geschlossenen Kesseln vor und leitet die entweichenden Gase in eine Feuerung. Man operirt über freiem Feuer oder wendet gespannten Dampf an. Das Reinigen des Talges — die Läuterung — erfolgt durch Umschmelzen in Wasser. Wäscht man Talg mit heifser Sodalösung, so wird ihm fast aller Geruch benommen (weil die freien Fettsäuren dadurch entfernt werden). Derselbe kann dann als Speisefett (Kunstbutter) benutzt werden.

Stearinfabrikation. Zur Darstellung von Kerzen sind nur Substanzen mit genügend hohem Schmelzpunkt geeignet. Aus leicht schmelzbaren Fetten werden daher durch Verseifung feste Fettsäuren (besonders Stearinsäuren und auch Palmitinsäure) bereitet. Je stearinreicher ein Fett ist (z. B. Hammeltalg), oder je weniger es Oelsäure enthält, um so brauchbarer ist es für die Darstellung von Stearinsäure. Das Fett gemästeter Thiere ist ärmer an festen Fettsäuren als jenes von mageren Thieren (MUNTZ, *J. Th.* 1880, 41). Die am allgemeinsten angewandten Materialien sind Talg und Palmöl. Auch die Sheabutter ist ein sehr empfehlenswerther Rohstoff.

Die Zerlegung der Fette geschieht meist nach zwei Methoden: 1. durch Verseifen mit Kalk unter Hochdruck und 2. durch Verseifen mit Schwefelsäure. Das erste Verfahren liefert eine schönere Waare, verlangt aber einen reineren Rohstoff. Zur Verseifung mit Schwefelsäure können auch unreine Fette verwendet werden.

1) Verseifen mit Kalk. Das Fett wird mit 2—4 % Kalk (als Kalkmilch) in geschlossenen Cylindern durch eingeleiteten Dampf auf etwa 172° erhitzt. Dadurch erfolgt die Verseifung des Fettes wesentlich durch Wasser; es werden freie Fettsäuren und nur wenig fettsaurer Kalk gebildet, den man durch Schwefelsäure zerlegt.

Die freien Fettsäuren werden zunächst einer Waschung mit warmer verdünnter Schwefelsäure und dann mit Wasser unterworfen. Hierauf bringt man sie in flachen Schalen zum Erstarren und presst sie in vertikalen, hydraulischen Pressen, bei gewöhnlicher Temperatur. Darauf folgt das Pressen in horizontalen, erwärmten Pressen. Die Presskuchen werden durch Abschaben gereinigt, in säurehaltigem Wasser und dann in reinem Wasser umgeschmolzen.

2) Verseifen mit Schwefelsäure. Das Fett wird mit 6—10 % Schwefelsäure auf 110—115° erhitzt und dann mit Wasser gekocht, um die gebildeten Sulfonsäuren zu zerstören. Die abgeschiedenen Fettsäuren entwässert man und destillirt sie mit überhitztem Wasserdampf. Anfangs gehen feste Säuren über, welche direkt zum Kerzengiefsen tauglich sind, später folgen breiige Gemenge, die man durch Pressen trennt.

Die Stearinsäure erstarrt nach dem Schmelzen grofsblättrig. Um diesen Missstand beim Giefsen der Kerzen zu vermeiden, mischt man dem Stearin meist Paraffin bei. Das

Gießsen selbst erfolgt in kontinuirlich wirkenden Maschinen. Auch das gleichmäßsige Abschneiden und Bürsten der Kerzen wird durch Maschinen besorgt. Ein kurzes Aussetzen der Kerzen an Licht und Luft genügt, um sie vollends zu bleichen. — Die Dochte werden vorher mit Phosphorsalz ($Na.NH_4.HPO_4$) getränkt. Dadurch schmilzt die Dochtasche leichter zusammen und fällt dann beim Abbrennen des zur Seite gebogenen Dochtes leicht ab. Die Darstellung der Talgkerzen im Grofsen geschieht wie bei den Stearinkerzen. Im Kleinbetriebe wird aber noch vielfach das „Ziehen“ angewendet, d. h. der Docht wird wiederholt in geschmolzenen Talg getaucht. — Die bei der Stearinfabrikation als Nebenprodukt erhaltene Oelsäure wird zum gröfsten Theile auf Seife verarbeitet.

Das Wachs eignet sich, seiner Klebrigkeit wegen, nicht zum Giefsen. Man pflegt deshalb Wachskerzen durch „Angiefsen“ herzustellen, d. h. die Dochte werden mit Wachs getränkt und dann abwechselnd von oben und unten mit Wachs übergossen. Schliefslich werden sie mittels eines Rollbrettes glatt gerollt. — Die dicken Altarkerzen werden ebenfalls mit dem Rollbrett hergestellt. — Die dünnen Wachsstöcke erzeugt man durch Hindurchziehen des Dochtes durch geschmolzenes Wachs und dann durch ein Zieheisen. Das Hindurchziehen durch das geschmolzene Wachs wird mehrere Male wiederholt.

Glycerin. Bei der Verseifung der Fette durch Schwefelsäure wird ein Theil des Glycerins zersetzt, während der Rest in stark gefärbtem, schwer zu reinigendem Zustande erhalten wird. Für die Darstellung von Glycerin ist es daher vortheilhafter, die Fette durch überhitzten Wasserdampf, unter Zusatz von Kalk, zu zerlegen. Der gelöste Kalk wird durch CO_2 gefällt und die Lösung durch Thierkohle entfärbt. Das Eindampfen des wässerigen Glycerins geschieht erst in offenen Gefäfsen, dann aber im Vakuumapparat, um Verluste durch Verflüchtigung zu vermeiden. Eine völlige Reinigung des Glycerins gelingt nur durch eine Destillation, welche durch überhitzten Wasserdampf ausgeführt wird.

Seife. Die Alkalisalze der Fettsäuren mit höherem Kohlenstoffgehalt (Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure) werden als „Seifen“ bezeichnet. Sie haben die Eigenschaft, durch viel Wasser eine theilweise Zersetzung in freies Alkali und ein saures Salz zu erleiden. Das freie Alkali wirkt lösend auf fettartige Körper und entfernt dadurch anhaftende Unreinigkeiten, welche dann durch das saure Alkalisalz (den Schaum) eingehüllt werden. Hieraus erklärt sich die Wirkung der Seife beim Waschen. Es ist klar, dass jedes Alkalisalz, welches in ähnlicher Weise durch Wasser zerlegt wird, bis zu einem gewissen Grade, die Seife ersetzen kann (z. B. Wasserglas). Hierher gehört auch die Wirkung der alkalisch reagirenden Soda oder der Potasche beim Waschen. — Die kein freies Alkali enthaltende Seife zieht keine Kohlensäure aus der Luft an; infolge ihres Verhaltens zu Wasser ist die Seife eine fortwährende Quelle von freiem Alkali. — Nach FRICKE (*J.* 1873, 1060) zieht kaltes Wasser aus Talgkernseife zunächst die Salze der flüssigen Fettsäuren und dann jene der festen Fettsäuren aus. Die fettsauren Erden sind in Wasser unlöslich. Deshalb kann zum Waschen kein hartes Wasser benutzt werden, weil die Kalk- und Magnesiasalze des Wassers mit der Seife sofort fettsaures Calcium oder Magnesium unlöslich niederschlagen.

Die Seifen werden vorzugsweise mit Natron bereitet; die Kaliseifen sind weich und in Wasser leichter löslich als die Natronseifen. Versetzt man die Lösung einer Kaliseife mit Kochsalz, so tritt sofort Umsetzung in Natronseife und Chlorkalium ein. In Alkohol lösen sich die Seifen unzersetzt.

Das Rohmaterial für die Seifenfabrikation bilden Talg, Palmöl, Cocosöl, Baumöl und die in grofser Menge als Nebenprodukt gewonnene Oelsäure der Stearinfabriken. Natronseife mit 20—25 % Wasser heifst Kernseife. Seifen mit gröfserem Wassergehalt (bis zu 60 und 70 %) nennt man gefüllte Seifen.

Die Talgkernseife ist als die beste Seife zu bezeichnen, weil sie sich leicht von konstanter Zusammensetzung und rein erhalten lässt. Man stellt sie dar durch Kochen von Talg mit Natronlauge. Nach erfolgter Zerlegung des Fettes giebt man Kochsalz hinzu und bewirkt dadurch das „Aussalzen“ der Seife, d. h. die Trennung der Seife von der Lauge (Unterlauge). Die glycerinhaltige Unterlauge wird abgelassen und die Seife, nach dem Zusatz von frischer Lauge, eingedampft d. h. „auf den Kern gesotten“. Die heifse Seifenmasse kommt dann in viereckige, zerlegbare Holzkästen, in welchen sie langsam erstarrt. Vorher ist der Seife Eisenoxyd oder Braunstein zugesetzt worden, um die Seife zu marmoriren. Der Zweck des Marmorirens war, dem Käufer eine Garantie für die Zusammensetzung der Seife zu liefern, insofern bei grofsem Wassergehalt der Seife das Marmoriren nicht gelingt. Durch Zusatz von Cocosöl und auch von Palmöl zum Talg gelingt es aber doch, eine grofse Menge Wasser in die Seife einzuführen. Die erstarrten Seifenblöcke werden durch starken Messingdraht in Stücke (Riegel) zerschnitten.

In Marseille stellt man Natronseife durch Kochen von geringen Sorten Baumöl, dem etwas Mohnöl u. s. w. zugesetzt wird, dar. Die freie Oelsäure der Stearinfabriken kann schon durch Soda in Seife übergeführt werden. Zur Darstellung von medicinischer Seife (Sapo medicatus) werden 1000 Thle. Provenceröl mit 600 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,333) und 300 Thln. destillirtem Wasser so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein homogener, durchsichtiger Seifenleim entsteht. Dann verdünnt man mit 2500 Thln. heifsem, destillirtem Wasser, versetzt mit einer filtrirten Lösung von 300 Thln. NaCl in 900 Thln. Wasser und kocht unter Umrühren über freiem Feuer, bis eine Abscheidung der Seife erfolgt. Nach dem Erkalten hebt man die Seife ab, spült sie mit Wasser ab, presst sie und trocknet bei gelinder Wärme.

Harzseife. Colophonium und Fichtenharz verbinden sich leicht mit Alkalien und zerlegen sogar die Alkalicarbonate. Die erhaltenen Seifen sind aber weich. Man stellt deshalb nicht reine Harzseifen dar, sondern versetzt Talg- oder Palmölseife mit Harzseife.

Die Schmierseife ist eine sehr unreine Seife, gebildet durch Kochen von (meist trocknenden) Oelen (Hanf-, Rüb-, Leinöl . . .) mit Kalilauge. Ein Aussalzen kann nicht angewendet werden, und es bleibt daher in der durch Kochen eingedickten Seife das Glycerin, sowie das überschüssige Kali zurück.

Transparente Seifen werden durch Auflösen trockner Talgseife in Alkohol bereitet. Die nöthigenfalls durch Abdestilliren koncentrirte Lösung lässt man gut absitzen und bringt sie in Formen zum Erstarren, nachdem man vorher die erforderlichen Riechstoffe, in Alkohol gelöst, zugesetzt hat. Die frisch bereitete Transparentseife ist undurchsichtig; erst wenn nach einiger Zeit aller Alkohol verflüchtigt ist, wird die Seife durchsichtig.

Die Toilettenseifen werden aus fertiger, guter Natronseife bereitet, oder man stellt sie auf kaltem Wege dar. Im ersteren Falle wird die Seife mit wenig (parfümirtem) Wasser geschmolzen, dann die Farbe und zuletzt der Riechstoff zugesetzt. Die erkaltete Seife wird zerschnitten und in Formen gepresst. Um nicht an Riechstoffen zu verlieren, pflegt man auch die Seife zu zerkleinern (hobeln) und kalt mit den Riechstoffen zu vermengen. Die parfümirte Seife wird geformt und gepresst. Bei der Verseifung auf „kaltem Wege“ mischt man geschmolzenen Talg mit Natronlauge, lässt das Gemenge einige Zeit in der Wärme aufeinander einwirken und mischt dann Farb- und Riechstoffe hinzu. Die Seife kommt hierauf in die Kühlformen. Sie enthält leicht freies Alkali, sowie unverseiftes Fett.

Aufser den fettsauren Alkalien finden auch andere fettsaure Salze eine ausgedehnte Anwendung in der Technik: die fettsaure Thonerde zum Wasserdichtmachen von Geweben, — das fettsaure (ölsaure) Blei als Pflaster in der Medicin.

Analyse der Seifen: Bestimmung des Wassers, des fettsauren Alkalis, des freien Alkalis, des unverseiften Fettes, des Glycerins: Löwe, *Fr.* 19, 112; Leeds, *Fr.* 23, 263.

Kunstbutter. Talg wird, unter Zusatz von Wasser und etwas Potasche, geschmolzen und das colirte Fett gepresst. Das abgepresste, leicht schmelzbare (bei 20—22°) Produkt heifst Oleomargarin. Man mengt es mit Wasser, Milch und Kuheutern und schüttelt es in Butterfässern. Die erhaltene Butter wird gefärbt und nöthigenfalls parfümirt. Der Pressrückstand wird als Stearin an Stearinfabriken verkauft.

Wachsarten.

Bienenwachs. Besteht wesentlich aus wechselnden Mengen von Cerotinsäure (in Alkohol löslich) und Palmitinsäuremyricylester (in Alkohol unlöslich) (Brodie, *A.* 67, 180; 71, 144), neben kleinen Mengen einer bei 75—76° und einer bei 89—90° (Melissinsäure) schmelzenden Säure, sowie des Esters einer flüssigen Säure $C_nH_{2n-2}O_2$ (?), von welchem der Geruch des Wachses herrührt (Nafzger, *A.* 224, 258). Zum Brennen eignet sich nur ein wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht, indem man es zunächst durch Umschmelzen in Wasser reinigt und dann zu dünnen Blättern ausgiefst. Diese werden, mit Wasser übergossen, der Sonne ausgesetzt. Dadurch entfärben sich nur die äufseren Schichten des Wachses. Man muss deshalb die Masse umschmelzen, wieder bändern und auf's neue dem Lichte aussetzen. Eine solche Naturbleiche geht nur langsam vorwärts; sie soll bedeutend beschleunigt werden, wenn das Wachs vorher mit Terpentinöl zusammengeschmolzen wird. Eine Bleichung durch Chlor ist nicht ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituirend) einwirkt. Sie gelingt aber durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Wachses = 0,965—0,969. Schmelzp.: 63—64°. Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwachses ist mit Paraffin oder Ceresin (gebleichter Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin aber nicht einwirkt (Landolt, *J.* 1861, 876).

Pflanzenwachs. Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueberzuges an der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Es entsteht in der Membran der Epidermiszellen, und zwar hauptsächlich in der Cuticula und den Cuticularschichten. Das eigentliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten Estern einwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs" bezeichnet werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachsarten giebt, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

Carnaubawachs. Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme Copernicia cerifera Mart. (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen. Es dient zu gleichen Zwecken wie das Bienenwachs (Story-Maskelyne, *J.* 1869, 784; Pieverling, *A.* 183, 344).

Das **chinesische Insektenwachs** stammt von einem andern Insekt als die Biene. Es besteht aus fast reinem Cerotinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{27}H_{53}O_2$ (Brodie, *A.* 67, 199).

Das Wachs von **Ficus gummiflua** (in Java als Beleuchtungsmaterial dienend) besteht wesentlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil $C_{15}H_{30}O$ und wenig (5 %) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols $C_{27}H_{56}O$. Beide Körper verhalten sich alkoholartig, entwickeln mit PCl_5 Salzsäure und geben mit Acetylchlorid Acetate. Bei der trocknen Destillation des Wachses gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte, alkoholartige Substanz $C_6H_{12}O$ über (Kessel, *B.* 11, 2112).

Japanisches Wachs wird durch Pressen der Samen von Rhus succedanea bereitet. Dient als ein billiges Surrogat des Bienenwachses. Hält Palmitinsäure und Glycerin (Sthamer, *A.* 43, 343).

Myricawachs (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von Myrica cerifera (Nordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andre Myricaarten (M. caracassana — Neugranada; M. quecifolia . . . — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs. Verwendung wie Bienenwachs, ist aber weniger dehnbar und weniger klebend. Schmelzp.: 47—49°. $^4/_5$ des Wachses lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitinsäure und wenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitinsaurem Glycerin (Moore, *J.* 1862, 506).

Opiumwachs. Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumenblätter abgefallen sind. Die Lösung des Opiumwachses in Chloroform scheidet bei + 10° Cerotinsäurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt, beim Abkühlen auf — 10°, Krystalle von Palmitinsäurecerylester $C_{27}H_{55}.C_{16}H_{31}O_2$ (Hesse, B. 3, 637).

Tabackswachs. Kentucky-Taback enthält 0,14 % eines durch Aether ausziehbaren Wachses, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol als atlasglänzende, bei 63° schmelzende Masse erhalten wird. Formel: $C_{70}H_{140}O_2$. Ganz unlöslich in kaltem Alkohol. Daneben ist eine kleine Menge eines Körpers $C_{60}H_{120}O_2$ enthalten, welcher bei 64,5° schmilzt und in kaltem Aether schwer löslich ist (Kissling, *B.* 16, 2433).

ANHANG.

Derivate der Fettsäuren.

1. Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$.

(Gerhardt, *A.* 87, 63.)

Ersetzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so entstehen Säurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen NO_2Cl, SO_2Cl_2, $POCl_3$ der unorganischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden durch Vereinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff, unter Abscheidung von Wasser. Durch Wasser, und noch leichter durch Alkalien, werden die Säurechloride in HCl und die organische Säure zerlegt:

$$C_nH_{2n-1}O.Cl + H_2O = HCl + C_nH_{2n}O_2.$$

Daher können Säurechloride nicht durch bloſses Behandeln der Säuren mit Salzsäure dargestellt werden. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder zersetzen. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phosphorsäureanhydrid (Friedel, *Z.* 1869, 489; vgl. Beketow, *A.* 109, 256), so lassen sich aus Säure und HCl (selbst bei 0° Demole, *B.* 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der

Lösung einer Säure in einem Alkohol mit Salzsäuregas (S. 314). Es entsteht zunächst ein Säurechlorid:

$$CH_3.CO.OH + HCl = CH_3.CO.Cl + H_2O,$$

das vom Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:

$$CH_3.COCl + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl.$$

Die Säurechloride sind nämlich in Wasser schwer- oder unlöslich. Das Wasser wirkt daher nur langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und deshalb wirken Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser. SAPPER (*A.* 211, 210) hat übrigens durch einen direkten Versuch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Acetylbromid auf ein äquivalentes Gemisch von Aethylalkohol und Wasser nicht blos HBr und Essigsäure, sondern auch Essigester und HBr entstehen.

Die Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren oder ihrer trocknen Salze mit PCl_5.

$$C_nH_{2n-1}O.HO + PCl_5 = C_nH_{2n-1}O.Cl + HCl + POCl_3.$$

Besitzt das entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete Phosphoroxychlorid, so wendet man zweckmäfsiger Phosphorchlorür PCl_3 an (BÉCHAMP, *J.* 1855, 504):

$$2PCl_3 + 3C_2H_3O.OH = 3C_2H_3O.Cl + 3HCl + P_2O_3.$$

Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Salze entstehen ebenfalls Chloride (S. 119). Man braucht zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt gleiche Moleküle Säure und PCl_5, entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und giebt noch 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt auch auf die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANONNIKOW, *B.* 7, 1650).

Die Säurechloride sind meist flüchtige, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von niederem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktionsfähig. Bei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether. Ammoniak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organischer Säuren geben sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwirkung, sekundäre, tertiäre Alkohole oder Ketone. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, viel leichter substituirend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITZSCH, *Z.* 1868, 234). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natriumamalgam, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, *A.* 161, 184) können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt werden (BAEYER, *B.* 2, 98).

Im Nachfolgenden sind nur die Chloride der Carbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$ behandelt. In den sauren Estern mehrbasischer (unorganischer) Säuren kann das Hydroxyl in gleicher Weise durch Chlor ersetzt werden. Es resultiren dann Esterchloride z. B. $Cl.SO_2.OC_2H_5$, $Cl_2.PO.OC_2H_5$, $Cl_2.P.OC_2H_5$, $Cl_2.Si(OCH_3)_2$. Diese Verbindungen sind bei den betreffenden Estern abgehandelt.

Die Chloride der Sulfonsäuren, z. B. $CH_2Cl.SO_2Cl$, $CCl_3.SO_2Cl$, $C_2H_5.SO_2Cl$ werden ebenso dargestellt und verhalten sich, im Allgemeinen, wie die Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ u. s. w. Auch diese Chloride sind bei den betreffenden Säuren beschrieben.

1. Essigsäurechlorid (Acetylchlorid) $C_2H_3O.Cl = CH_3.COCl$. *Darstellung.* Man giefst allmählich 6 Thle. PCl_3 zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, und destillirt aus dem Wasserbade.

Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 50,9° (kor.); spec. Gew. = 1,13773 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 188). Siedep.: 51—52° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,1051 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 14). PCl_5 wirkt bei 190° leicht ein unter Bildung von gechlortem Acetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ (SAMOSADSKY, *Z.* 1870, 105), $CCl_3.COCl$, $C_2H_3Cl_3$ und C_2Cl_6 (HÜBNER, *A.* 120, 330). Liefert mit $AlCl_3$ die Verbindung $C_4H_4O_2.AlCl_3$. Zink wirkt reducirend, indem sich Acetylid $C_{16}H_{18}O_4$ bildet, das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (TOMMASI, QUESNEVILLE, *J.* 1873, 534).

$TiCl_4.C_2H_3OCl$. Gelbe Oktaëder. Schmelzp.: 25—30°. Raucht an der Luft; wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in CS_2 (BERTRAND, *Bl.* 33, 403). — $C_4H_4O_2.AlCl_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acetylchlorid mit $AlCl_3$ auf 30—40° (WINOGRADOW, *Ж.* 16, 237). $2AlCl_3 + 4C_2H_3O.Cl = 2C_4H_4O_2.AlCl_3 + 4HCl$. — Gelbe, glasartige Masse. Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von CO_2, Aceton und einer Säure. $C_4H_4O_2 + H_2O = C_3H_6O + CO_2$.

2. Propionsäurechlorid (Propionylchlorid) $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$. Siedep.: 80° (SESTINI, *Bl.* 11, 470); 77,8—78,3° (bei 723,7 mm); spec. Gew. = 1,0646 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 14).

3. **Buttersäurechloride** C_4H_7OCl. 1. Normalbutyrylchlorid $CH_3(CH_2)_2.COCl$. *Darstellung.* Man tröpfelt auf 96 Thle. Buttersäure 100 Thle reines PCl_3 und destillirt dann (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 468). — Siedep.: 100—101,5° (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus Dibutyryl $C_8H_{14}O_2 = (C_4H_7O)_2$.

2. Isobutyrylchlorid $(CH_3)_2CH.COCl$. Siedep.: 92° (MARKOWNIKOW, *Z.* 1866, 501). Spec. Gew. = 1,0174 bei 20°/4° (BRÜHL, *B.* 203, 20).

4. **Valeriansäurechloride** C_5H_9OCl. 1. Isovalerylchlorid $(CH_3)_2.CH.CH_2.COCl$. Siedep.: 113,5—114,5° bei 725,7 mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei 6° (BÉCHAMP, *J.* 1856, 429).

2. Trimethylessigsäurechlorid $(CH_3)_3.C.COCl$. Siedep.: 105—106° (BUTLEROW).

5. **Capronsäurechloride** $C_6H_{11}OCl$. 1. Normalcapronylchlorid $CH_3.(CH_2)_4.COCl$. Siedep.: 136—140° (BÉCHAMP, *A.* 130, 364).

2. Dimethyläthylessigsäurechlorid $(C_2H_5)C(CH_3)_2.COCl$. Siedep.: 132° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 105).

6. **Pelargonsäurechlorid** $C_9H_{17}O.Cl$. Siedep.: 220° (CAHOURS, *J.* 1850, 402).

7. **Caprinsäurechlorid** $C_{10}H_{19}O.Cl$. Siedep.: 200—220° (GRIMM, *A.* 157, 272).

8. **Laurylchlorid** $C_{12}H_{23}O.Cl$. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei — 17°. Siedep.: 142,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

9. **Myristylchlorid** $C_{14}H_{27}O.Cl$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 1°. Siedep.: 168° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

10. **Palmitinsäurechlorid** $C_{16}H_{31}O.Cl$. Schmelzp.: 12°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 192,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1319; vgl. VILLIERS, *B.* 9, 1932).

11. **Stearylchlorid** $C_{18}H_{35}O.Cl$. Krystallmasse. Schmelzp.: 23°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

12. **Arachinsäurechlorid** $C_{20}H_{39}O.Cl$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66—67°. Sehr unbeständig (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

13. **Lignocerinsäurechlorid** $C_{24}H_{47}O.Cl$. Gelbliche Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 48—50° (HELL, HERMANNS, *B.* 13, 1720). Sehr leicht löslich in Aether und Ligroïn.

2. Säurebromide $C_nH_{2n-1}O.Br$.

Darstellung und Verhalten genau wie bei den Säurechloriden.

1. **Essigsäurebromid** (Acetylbromid) $C_2H_3O.Br$. *Darstellung.* 33 Thle. rother Phosphor werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetröpfelt (GAL, *A.* 129, 53). Nach HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäure und 40 Thle. Brom.

Siedep.: 81° (RITTER, *A.* 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 23, 1688.

2. **Propionsäurebromid** $C_3H_5O.Br$. Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 bei 14° (SESTINI, *Bl.* 11, 468). Siedep.: 104—106° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 81). Siedep.: 103,5—104° (i. D.); spec. Gew. = 1,52 bei 9,5° (LOBRY, *R.* 3, 389).

3. **Butyrylbromide** $C_4H_7O.Br$. 1. Normalbutyrylbromid. Siedep.: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344).

2. Isobutyrylbromid. Siedep.: 116—118° (KASCHIRSKY).

4. **Isovalerylbromid** $C_5H_9Br.O = (CH_3)_2.CH.CH_2.COBr$. Siedep.: 143° (SESTINI, *Bl.* 11, 470).

3. Säurejodide $C_nH_{2n-1}O.J$.

Bildung. Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 104, 111). Verhalten wie bei den Säurechloriden.

1. Essigsäurejodid (Acetyljodid) $C_2H_3O.J$. *Darstellung.* 1 Thl. Phosphor wird mit $3^3/_4$ Thln. Essigsäureanhydrid übergossen, und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zugefügt.

Braune Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.: 108°; spec. Gew. = 1,98 bei 17° (GUTHRIE, *A.* 103, 335).

2. Propionsäurejodid $C_3H_5O.J$. Siedep.: 127—128° (SESTINI, *Bl.* 11, 469).

3. Normalbutyryljodid $C_4H_7O.J$. Siedep.: 146—148° (CAHOURS, *A.* 104, 111).

4. Isovaleryljodid $(CH_3)_2.CHCH_2.COJ$. Siedep.: 168° (CAHOURS).

4. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$.

Die Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, doch können aus Säuren, durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5), nur geringe Mengen Anhydrid gebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze der Säuren (GERHARDT, *A.* 87, 149). $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa = (C_nH_{2n-1}O)_2O + NaCl$. Die Darstellung fällt daher zuweilen mit jener der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung von Alkalisalzen, so braucht nur für den vorliegenden Zweck die doppelte Menge an Salz genommen zu werden. $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3 + 3NaCl$.

Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr zweckmäfsig Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, *A.* 161, 169).

Säureanhydride entstehen ferner: 1. beim Zusammenbringen von Säurechloriden mit Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1281). $2C_2H_3O.Cl + Pb(NO_3)_2 = (C_2H_3O)_2O + PbCl_2 + N_2O_5$. — 2. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Salze der Säuren (HENTSCHEL, *B.* 17, 1285). $2C_2H_3O_2.Na + CO.Cl_2 = 2NaCl + (C_2H_3O)_2O + CO_2$.

Die Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säurechloride. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit Alkohol bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.

$$(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH \text{ und}$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O.$$
$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O_2.NH_4.$$

Durch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkoholen reducirt (LINNEMANN, *A.* 148, 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden (CaO, BaO, PbO, HgO), beim Erhitzen über 100°, zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether $(C_2H_5)_2O$ auf 100° etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 12, 507).

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gemischte Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der Benzoësäure $C_7H_5O.Cl$ (Benzoylchlorid). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämmtlich bei der Destillation: $2C_2H_3O.O.C_7H_5O = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O$. Da nun das Anhydrid der Benzoësäure nicht flüchtig ist, so ergiebt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren zur Darstellung einfacher Säureanhydride: man destillirt ein Alkalisalz der Säure mit Benzoylchlorid (GERHARDT). $2C_2H_3O_2.Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_2H_3O)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$.

1. Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ existirt nicht. Benzoylchlorid wirkt auf Natriumformiat nach der Gleichung: $CHO_2.Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$ (GERHARDT).

2. Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid) $C_4H_6O_3 = (C_2H_3O)_2O$. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Essigsäure (GAL, ETARD, *B.* 9, 444). Aus Acetylchlorid und BaO bei 100° (GAL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf 165° (BROUGHTON, *Z.* 1865, 306). $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS + CO_2$. — *Darstellung.* Man tropft 1 Mol. $POCl_3$ auf 4 Mol. Natriumacetat und destillirt (GERHARDT). — Man destillirt 1 Mol. $C_2H_3O_2Na$ mit 1 Mol. Acetylchlorid. — Man digerirt gleiche Moleküle Eisessig und Acetylchlorid (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 192).

Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,9° (kor.); spec. Gew. = 1,0969 bei 0°; = 1,0799 bei 15,2° (KOPP, *A.* 94, 293). Siedep.: 44,6° bei 15,02 mm; 53,4° bei 25,86 mm; 59,0° bei 33,7 mm; 62,6° bei 41,24 mm; 68,2° bei 53,04 mm; 81,2° bei 105,46 mm; 136,4° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481). Salzsäuregas wirkt bei 100° lebhaft ein, indem Essigsäure und Acetylchlorid entstehen (GAL, *A. ch.* [3] 66, 187). $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH$. Chlor und Brom wirken bei 100° ebenfalls leicht ein nach der Gleichung: $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$ (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1687. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, *M.* 1, 696). PCl_5 erzeugt Acetylchlorid (RITTER, *A.* 95, 208). $(C_2H_3O)_2O + PCl_5 = 2C_2H_3O.Cl + POCl_3$. Gepulvertes Chlorzink wirkt bei 100° ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen Huminkörper $(C_4H_2O)x$ (BAUER, *J.* 1861, 438). Zerfällt beim Erhitzen mit (festem) Chloraluminium unter Abscheidung von Acetylchlorid. $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3OCl + Al(C_2H_3O_2)_3$ (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 116).

Verbindungen. $(C_2H_3O)_2O.2C_2H_3O_2K$. Entsteht beim Auflösen von trocknem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid bei 100°. — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Kaliumacetat (GERHARDT). — $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$. Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metazinnsäure mit Essigsäureanhydrid auf 165° (LAURENCE, *J.* 1872, 492). — Lange Nadeln. Beim Waschen mit Aether hinterbleibt die Verbindung $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$.

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Chlor) $C_2H_3ClO_2 = CH_3.CO.OCl$ (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 113; *J.* 1862, 240). *Bildung.* Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei 0° zu einer, nur in der Kälte und im Dunkeln beständigen, Flüssigkeit. $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$. Wasser spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und HClO. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei 100° explosionsartig in Essigsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung von Acetaten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu Chloräthylacetat $C_2H_3O_2.C_2H_4.Cl$. Durch Brom oder Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. entstehen.

ARONHEIM (*B.* 12, 26) vermochte diese Verbindung, ebenso das „essigsaure Jod“, nicht zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsaures Jod) $C_2H_3O_2J$ bildet sich bei der Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isoliren. Leitet man Cl_2O in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich zunächst gelbe Nadeln $J(C_2H_3O_2)_2Cl$ aus. Diese sind eine Verbindung von essigsaurem Chlor und Jod ($C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J$), welche durch Wasser sofort in Essigsäure, Chlorjod, HCl und HJO_3 gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf 100° tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Acetylchlorid, Methylacetat und CO_2 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 482, 590).

Aus $(C_2H_3O)_2O$, Jod und mehr Cl_2O erhält man farblose Prismen von $(C_2H_3O)_3O_2J = (C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$. Dieser Körper zerfließt rasch an der Luft unter Jodabscheidung. Bei 100—140° explodirt er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Als Endprodukt der Einwirkung von Cl_2O auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod entsteht die Säure $C_6H_9ClO_6$.

Cyansäure-Essigsäureanhydrid (essigsaures Cyan) $C_2H_3O_2.CN$. Die wahrscheinlich polymere Form dieser Verbindung entsteht als pulverige Masse beim Zusammenbringen von Silbercyanat mit Acetylchlorid. Bei der Destillation derselben erhält man, neben CO_2, ein bei 80—85° siedendes Gemenge von flüssigem, essigsaurem Cyan und Acetonitril. $CH_3.CO_2.CN = CH_3.CN + CO_2$. Wasser zerlegt diese Flüssigkeit in CO_2 und Acetamid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 123, 271). $CH_3.CO_2.CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2 + CO_2$.

Schweflig-Essigsäureanhydrid $C_4H_6SO_5 = (C_2H_3O)_2SO_3$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Bleisulfit (TOMMASI, *B.* 7, 826). — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in Essigsäure und SO_2 gespalten.

Acetylpyrophosphorige Säure $C_2H_6P_2O_6 + 2H_2O = P_2H_3(C_2H_3O)O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Acetylchlorid und phosphorige Säure werden 50 Stunden lang auf 120° erhitzt (MENSCHUTKIN, *A.* 133, 317).

Krystallinische Masse, die bei 100° das Krystallwasser verliert und sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt. Zweibasische Säure = $K_2.P_2H(C_2H_3O)O_5 + 2^1/_2 H_2O$. In Wasser sehr lösliche, schief-rhombische Krystalle. — $Ba.P_2H(C_2H_3O)O_5$. Niederschlag. — $Pb.P_2H(C_2H_3O)O_5$. Niederschlag.

Acetylpyrophosphorsaures Baryum $C_2H_4P_2O_8.Ba + 2H_2O = Ba.P_2H(C_2H_3O)O_7 + 2H_2O$ erhält man als krystallinischen, in Wasser unlölichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Niederschlag, durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorig-

saurem Baryum mit einer Lösung von BaO_2 in verdünnter HCl (MENSCHUTKIN, *A.* 136, 254). Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr leicht aber beim Schmelzen mit KHO oder Na_2CO_3.

Diacetylphosphorsäure $C_4H_9PO_7 = PH_3(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170).

Zähe Flüssigkeit; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und H_3PO_4. — $Ca.PH(C_2H_3O)_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

Kiesel-Essigsäureanhydrid $C_8H_{12}SiO_8 = Si(C_2H_3O)_4O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174).

Krystallinische Masse, zieht rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und gelatinöse Kieselerde. Schmelzp.: 110°; Siedep.: 148° bei 5—6 mm. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper bei 160–170° in $(C_2H_3O)_2O$ und SiO_2. Alkohol zerlegt ihn in Essigäther und Kieselerde; Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

Kieselsäureacetyl-Triäthylester $C_8H_{18}SiO_5 = Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Kieselsäureteträthylester und Essigsäureanhydrid bei 180° (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1866, 491). — Flüssig; Siedep.: 192—197°.

Verhalten des Essigsäureanhydrids gegen As_2O_3, B_2O_3: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 438; gegen $TiCl_4$: FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; gegen $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$: BERTRAND, *Bl.* 33, 253; gegen $NaHSO_3$: LOIR, *Bl.* 32, 177.

3. Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3 = (C_3H_5O)_2O$. Siedep.: 165° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322), 168—169°; spec. Gew. = 1,0169 bei 15° (PERKIN, *J.* 1875, 520). Siedep.: 67,5° bei 17,94 mm; 72,0° bei 21,44 mm; 77,2° bei 28,06 mm; 80° bei 33,42 mm; 85° bei 44,02 mm; 167° bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481).

4. Buttersäureanhydride $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$. 1. Normalbuttersäureanhydrid. *Darstellung.* Aus Butyrylchlorid und Buttersäure (LINNEMANN, *A.* 161, 179). — Siedep.: 191—193° (LINNEMANN); spec. Gew. = 0,978 bei 12,5° (GERHARDT, *A.* 87, 156).

Gemischte Anhydride. Unterchlorig-Buttersäureanhydrid $C_3H_7.CO_2Cl$. *Bildung.* Aus Cl_2O und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248).

Gelbes Oel. Zerfällt mit Jod in Cl und buttersaures Jod $(C_4H_7O)_3O_3J$, das auch aus ClJ und Natriumbutyrat entsteht und in Nadeln krystallisirt.

2. Isobuttersäureanhydrid. *Darstellung.* Man stellt aus 600 g Isobuttersäure und 350 g PCl_3 Isobutyrylchlorid dar, kocht das rektifizirte Chlorid 12 Stunden lang mit 400 g Isobuttersäure und fraktionnirt das gebildete Anhydrid (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 850). — Flüssig. Siedep.: 181,5° bei 734 mm; spec. Gew. = 0,9574 bei 16,5°.

5. Valeriansäureanhydride $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$. 1. Säure aus Fuselöl. Siedep.: 215° (CHIOZZA, *A.* 84, 107).

2. Aus Trimethylessigsäure. Siedep.: 190° (BUTLEROW, *A.* 173, 374).

6. Capronsäureanhydrid $C_{12}H_{22}O_3 = (C_6H_{11}O)_2O$. Flüssig (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

7. Oenanthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3 = (C_7H_{13}O)_2O$. Siedep.: 268—271°; spec. Gew. = 0,932 bei 21° (MEHLIS, *A.* 185, 371; vgl. MALERBA, *A.* 91, 102).

8. Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3 = (C_8H_{15}O)_2O$. Siedep.: 280—290° (CHIOZZA, *A.* 85, 229).

9. Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3 = (C_9H_{17}O)_2O$. Oel, leichter als Wasser, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei + 5° (CHIOZZA, *A.* 85, 231).

10. Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3 = (C_{16}H_{31}O)_2O$. Schmelzp.: 64° (VILLIER, *B.* 9, 1932).

11. Gemischte Arachinsäureanhydride. 1. Acetyl-Arachinsäureanhydrid $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_3O.O.C_{20}H_{39}O$. Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 60° (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

2. Valeryl-Arachinsäureanhydrid $C_{25}H_{48}O_3 = C_5H_9O.O.C_{20}H_{39}O$. Schmelzp.: 68° (TASSINARI).

5. Superoxyde der Säuren $(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$.

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig beständige Superoxyde organischer Säuren: $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2$. Wie ihre Bildung, so enspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. Es sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (Brodie, *J.* 1863, 317).

1. **Acetylsuperoxyd** $C_4H_6O_4 = (C_2H_3O)_2O_2$. *Darstellung.* BaO_2 wird in eine Lösung von $(C_2H_3O)_2O$ in Aether eingetragen.
Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Bleicht Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxydulhydrat, reducirt aber nicht CrO_3 oder $HMnO_4$.

2. **Butyrylsuperoxyd** $C_8H_{14}O_4 = (C_4H_7O)_2O_2$ und **Isovalerylsuperoxyd** $C_{10}H_{18}O_4 = (C_5H_9O)_2O_2$ sind in Wasser wenig lösliche Oele (Brodie).

6. Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

a. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ substituirend ein, und zwar um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung durch zugesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. beschleunigt werden. Das Chlor geht vorzugsweise an die α-Stelle (an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom), wenn die Temperatur bei der Einwirkung 100° nicht übersteigt. Bei höheren Temperaturen tritt das Chlor, in stärkerem Maſse, an die β-Stelle (Erlenmeyer, *B.* 14, 1318). — Eine andere Methode der Darstellung von substituirten Fettsäuren beruht in der Einwirkung von PCl_5 auf Salze der Oxysäuren. $[CH_3.CH(OH).CO_2]_2Ca + 4PCl_5 = 2CH_3.CHCl.COCl + CaCl_2 + 4POCl_3 + 2HCl$. Das entstandene Säurechlorid wird mit Alkohol (oder Wasser) zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure. Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Chloride, Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls substituirte Fettsäuren erhalten. Die substituirten Fettsäuren entstehen ferner durch Anlagerung von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte Säuren. Hierbei tritt das Chlor der Salzsäure vorzugsweise an die β-Stelle und nur in einigen Fällen, in kleinerer Menge, auch an die α-Stelle (Erlenmeyer). $CH_2:CH.CO_2H + HCl = CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. Führt man in eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ zwei Atomen Chlor ein, so werden, wie es scheint, wesentlich α-Säuren gebildet. $CH_3.CH_2.CO_2H + Cl_4 = CH_3.CCl_2.CO_2H + 2HCl$.

Die gechlorten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ sind starke Säuren, deren Salze aber wenig beständig sind. Die Lösungen derselben müssen im Vakuum verdunstet werden, da beim Kochen gewöhnlich Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dabei gegen Hydroxyl ausgetauscht und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ gebildet. $C_nH_{2n-1}ClO_2 + KHO = C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$. Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in HCl und Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ (Thomson, *A.* 200, 75). Diese Spaltung erfolgt aber glatt nur bei α-monohalogenisirten Säuren. Mit alkoholischer Basenlösung wird das Chlor gegen Alkoxyl ausgetauscht. $CH_3.CHCl.CO_2H + 2KHO + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2K + KCl + 2H_2O$. — β-Halogensäuren verlieren beim Kochen mit Wasser HCl u. s. w. und bilden ungesättigte Säuren; daneben tritt Zerlegung in CO_2, HCl und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} ein.

γ-Halogensäuren zerfallen beim Kochen mit Wasser, oder beim Stehen mit Sodalösung, in der Kälte, glatt in Haloïdwasserstoffsäure und ein Lakton, d. h. das Anhydrid einer γ-Oxysäure (Fittig, *A.* 208, 116). $(CH_3)_2.CBr.CH_2.CH_2.CO_2H = (CH_3)_2.\overline{C.C_2H_4.CO}^{\,O} + HBr$. Durch Behandeln mit KCN, KSH, K_2SO_3 u. a. wird in den einfachgechlorten Säuren das Chlor gegen CN, SH, SO_3H u. s. w. ausgetauscht.

α_2-Dihalogensäuren (z. B. $CH_3.CH_2.CCl_2.CO_2H$) werden durch kochendes Wasser wenig angegriffen; auch alkoholisches Kali wirkt nicht sehr leicht ein und erzeugt zunächst Säuren $C_nH_{2n-3}ClO_2$ und dann Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. Aus Dichloressigsäure $CHCl_2.CO_2H$ entsteht übrigens, durch Basen, sehr leicht Glyoxylsäure $(OH)_2CH.CO_2H$. Eine analoge Reaktion ist bei der Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$ nicht ausführbar: dieselbe wird durch Alkalien in CO_2 und Chloroform zerlegt. — $\alpha\beta$-Dihalogensäuren werden von Wasser viel leichter angegriffen als die α_2-Dihalogensäuren, es wird hierbei ein Atom Haloïd gegen OH ausgewechselt; gleichzeitig tritt Spaltung in CO_2 und halogenisirten Kohlenwasserstoff ein. Alkoholisches Kali entzieht den $\alpha\beta$-Dihalogensäuren wesentlich das Haloïd an der β-Stelle und zugleich Wasserstoff von der α-Stelle (Erlenmeyer).

1. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure) $CClHO_2 = Cl.CO_2H$. Nur die Ester dieser Säure sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Alkohole (DUMAS, *A.* 10, 277). $COCl_2 + CH_4O = CClO_2.CH_3 + HCl$. Zu ihrer Darstellung muss das Produkt der Einwirkung von $COCl_2$ auf überschüssigen Alkohol sofort durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Bleibt das Gemenge einige Tage stehen, so gehen die Chlorameisenester in Kohlensäureester über. $Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + HCl$. KLEPL (*J. pr.* [2] 26, 448) empfiehlt, zur Darstellung der Ester, (durch Sb gereinigtes) Chlorkohlenoxyd in eine kleine Menge des fertigen Esters bei 0° einzuleiten und dann $^1/_3$ der Menge an Alkohol zuzusetzen. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn $COCl_2$ nicht merklich mehr absorbirt wird. Man verarbeitet nicht mehr als 150 g Alkohol auf einmal. Auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf Perchlorameisensäureester (S. 380) entstehen Chlorameisenester (CLOËZ, *A.* 70, 260). $Cl.CO_2.C_2Cl_5 + 2C_2H_5.OH = Cl.CO_2.C_2H_5 + CCl_3.CO_2.C_2H_5$ (Trichloressigsäureäthylester) $+ 2HCl$. Ebenso aus Perchloroxalsäureester (CAHOURS, *A.* 64, 314). $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2 + 4HCl$.

Verhalten der Chlorameisenester s. den Aethylester.

Methylester $C_2H_3ClO_2 = CClO_2.CH_3$. Siedep.: 71,4° (kor.); spec. Gew. = 1,236 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 228). Sehr leicht durch Wasser zersetzbar.

Perchlorameisensäuremethylester $CCl_3.CClO_2$ siehe S. 380.

Aethylester $C_3H_5ClO_2 = CClO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Auf den Boden eines 10 l fassenden Ballons von weifsem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trockenes CO, andererseits trockenes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich grofsen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 150).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 94°; spec. Gew. = 1,133 bei 15°. Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in C_2H_5Cl und CO_2. Wird von festem Chloraluminium heftig zerlegt in CO_2 und C_2H_5Cl; in Gegenwart von Benzol entsteht hierbei Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ (RENNIE, *Soc.* 41, 33). Chlorzink bewirkt Spaltung in CO_2, C_2H_5Cl, C_2H_4 und HCl (ULSCH, *A.* 226, 281). Natrium wirkt nach der Gleichung: $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_3$. Zinkmethyl entwickelt Aethylen u. s. w. (BUTLEROW, *J.* 1863, 474). $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2C_2H_4 + 2CO_2$. Wird von Natriumamalgam in Ameisensäure übergeführt (GEUTHER, *A.* 205, 225). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HCl und Kohlensäureester um. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbaminsäureester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester.

α-Chloräthylester $C_3H_4Cl_2O_2 = Cl.CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und $COCl_2$ (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 174).

Flüssig. Siedep.: 150—160°. Raucht an der Luft. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Mit verdünnter Kalilösung entstehen CO_2, KCl und Glykol. Liefert mit NH_3 Carbaminsäurechloräthylester und mit Anilin Phenylcarbaminsäurechloräthylester.

Perchlorameisenäthylester $C_3Cl_6O_2 = CClO_2.C_2Cl_5$ siehe S. 380.

Propylester $C_4H_7ClO_2 = CClO_2.C_3H_7$. Siedep.: 115,2° (kor.); spec. Gew. = 1,094 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 229). Ziemlich beständig.

Isobutylester $C_5H_9ClO_2 = CClO_2.C_4H_9$. Siedep.: 128,8° (kor.); spec. Gew. = 1,053 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 230).

Isoamylester $C_6H_{11}ClO_2 = CClO_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 154,3° (kor.); spec. Gew. = 1,032 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 230).

Chlorid der Chlorameisensäure Cl.CO.Cl identisch mit $CO.Cl_2$ (Carbonylchlorid).

2. Chloressigsäuren.

Chloressigsäure $C_2H_3ClO_2 = CH_2Cl.CO_2H$. *Bildung.* Durch erhitzte Essigsäure wird, im Sonnenlichte, Chlor geleitet (R. HOFFMANN, *A.* 102, 1). Aus Aethylen und ClO_2 (FÜRST, *A.* 206, 78). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Acetylchlorid (GAL, *A.* 122, 374). $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$. — *Darstellung.* 500 ccm Essigsäure, mit so viel Wasser zersetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g Jod gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rektificiren gereinigte Säure hält noch etwas Jodessigsäure (MÜLLER, *A.* 133, 156). Chlor wirkt auf, mit Jod versetztes, Acetylchlorid sehr lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). Man leitet durch, auf 100° erhitztes, Essigsäureanhydrid, am Kühler, Chlorgas und lässt gleichzeitig Eisessig zutröpfeln (HENTSCHEL, *B.* 17, 1286). $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3O.Cl$ und $C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH = HCl + (C_2H_3O)_2O$ u. s. w.

Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim langsamen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmilzt bei 62,5—63,2°; erhitzt man die geschmolzene Probe auf 67—70°, so schmilzt sie, nach dem Erstarren, bei 52—52,5°. Fügt man aber zu der erstarrten Substanz, vor dem zweiten Schmelzen, eine Spur frischer Substanz, so schmilzt die Probe wieder bei 63° (TOLLENS, *B.* 17, 665). Siedep.: 185—187°; spec. Gew. (im flüssigen Zustande) = 1,3947 bei 73°. Zerfliefst an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, *B.* 4, 340 u. 863). Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut. — Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chloressigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle (BaH_2O_2 ...) bilden vorwiegend Diglykolsäure $C_4H_6O_5$. Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, so wiegt die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure.

Salze: HOFFMANN. — $K.C_2H_2ClO_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. — $K.C_2H_2ClO_2 + C_2H_3ClO_2$. Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. — $Ba(C_2H_2ClO_2)_2 + H_2O$. Prismatische Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abscheidung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heifsem. — $2(UrO.C_2H_2ClO_2).NaC_2H_2ClO_2 + 2H_2O$. Grofse schwefelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 2,748 bei 14° (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — $Ag.C_2H_2ClO_2$. In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heifsem, woraus es in Schuppen krystallisirt. Das trockene Salz verpufft bei 110—120° unter Bildung von Glykolid und AgCl. Erhitzt man es mit wenig Wasser, so zerfällt es rasch in AgCl und Glykolsäure; beim Kochen mit viel Wasser wird diese Zerlegung sehr verlangsamt (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 576).

Methylester $C_3H_5ClO_2 = C_2H_2ClO_2.CH_3$. *Bildung.* Eine Lösung von Chloressigsäure in Holzgeist wird mit HCl gesättigt (HENRY, *B.* 6, 743). — Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8); 129° (P. MEYER, *B.* 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15°.

Aethylester $C_4H_7ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloracetylchlorid und Alkohol (WILLM, *A.* 102, 109). — *Darstellung.* 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden sechs Stunden lang im Wasserbade erwärmt (CONRAD, *A.* 188, 218).

Siedep.: 143,5° (WILLM); 144—146°; spec. Gew. = 1,1585 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 209). Siedep.: 141—142,5° bei 738 mm; spec. Gew. = 1,1749 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 696. Siedep.: 144,5—144,9° bei 754,2 mm; spec. Gew. = 0,9925 bei 144,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Bildet mit Ammoniak Chloracetamid. Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entsteht eine Verbindung $ClCH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S$(?) (LETTS, *J.* 1878, 686).

Chloressigsäure-Chloräthylester $C_4H_6Cl_2O_2 = CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Aethylen und Cl_2O (MULDER, BREMER, *B.* 11, 1958). Aus dem Chlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Chloracetylchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Siedet nur im Vakuum unzersetzt bei 140—145° (M., B.). Siedet unzersetzt bei 197—198° (H.). Spec. Gew. = 1,317. Liefert mit $KJ:C_2H_2JO_2.C_2H_4Cl$. Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

Propylester $C_2H_2ClO_2.C_3H_7$. Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8). Spec. Gew. = 1,1096 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Liefert mit alkoholischem Jodnatrium leicht Jodessigsäurepropylester.

Choracetylchlorid $C_2H_2Cl_2O = CH_2Cl.COCl$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Chlor im Sonnenlicht (WÜRTZ, *A.* 102, 95); aus Acetylchlorid, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). — *Darstellung.* Man lässt PCl_3 auf bis 101° erhitzte Chloressigsäure tropfen (WILDE, *A.* 130, 372).

Siedep.: 105—106°; spec. Gew. = 1,495 bei 0° (WÜRTZ). Giebt mit Zinkmethyl Methylisopropylcarbinol.

Chloracetylbromid $C_2H_2ClBrO = CH_2Cl.COBr$. *Darstellung.* Zu 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothen Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. Brom (WILDE, *A.* 132, 173; GAL, *A.* 132, 180). — Siedep.: 127°; (133—135° G.); spec. Gew. = 1,913 bei 9°.

Dichloressigsäure $C_2H_2Cl_2O_2 = CHCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Chloriren von Essigsäure (MAUMENÉ, *A.* 133, 154; MÜLLER, *A.* 133, 159). Perchloräthylen C_2Cl_4 und Natriumalkoholat geben bei 120° Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). $CCl_2:CCl_2 + C_2H_5ONa + H_2O = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl + HCl$. Aus Chloral und Cyankaliumlösung (WALLACH, *A.* 173, 295). $CCl_3.CHO + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH$. Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigester. Beim Erwärmen von Trichlormilchsäure oder deren Aethylester mit überschüssigem Baryt

oder Natron (PINNER, *B.* 18, 757). — *Darstellung.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser ein bis zwei Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht, bis alles Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsaure Kalium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, *B.* 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in einer Röhre mit Salzsäuregas (WALLACH, *B.* 9, 1212).

Aetzend saure Flüssigkeit; Siedep.: 189—191°. Wird unter 0° fest. Spec. Gew. = 1,5216 bei 15° (MAUMENÉ). Wird beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° langsam zersetzt. Etwas rascher wirken Natron und Baryt. Beim Erhitzen mit (½ Mol.) Silberoxyd (s. dichloressigsaures Silber) und wenig Wasser tritt viel schneller Zerlegung in AgCl und Glyoxylsäure ein (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 583). Verhalten gegen p-Toluidin (siehe dieses). — Das Kaliumsalz $K.C_2HCl_2O_2$ krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). Es zerfällt bei der trockenen Destillation nach der Gleichung: $2K.C_2HCl_2O_2 = C_2H_2Cl_2O_2$ (Dichloressigsäure) $+ 2KCl + C + CO_2$ (FRIEDRICH, *A.* 206, 254). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Reichlich löslich in Wasser und siedendem Weingeist. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, kleinen Nadeln (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 585). $2UrO.C_2HCl_2O_2 + Na.C_2HCl_2O_2$ (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, schwärzt sich schnell am Lichte (BECKURTS, OTTO). Das trockene Salz zerfällt bei 80° heftig in AgCl, Dichloressigsäure-Glyoxylsäureanhydrid und wenig CO und CO_2. Beim Kochen mit wenig Wasser zersetzt es sich in AgCl, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure.

Methylester $C_3H_4Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.CH_3$. Siedep.: 142—144° (WALLACH, *A.* 173, 299).

Aethylester $C_4H_6Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloralhydrocyanid in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst koncentrirte Lösung von 16 g KOH. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser gefällt (WALLACH, *B.* 10, 1527). — Aequivalente Mengen Chloralhydrocyanid und trockenes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, *B.* 10, 2123).

Flüssig. Siedep.: 156° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). Siedep.: 157,7° bei 754,6 mm; spec. Gew. = 1,0915 bei 157,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Geht beim Behandeln mit Silber oder Natrium in Maleïnsäureester $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium in dichloressigsaures Kalium und dann in Essigsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 11, 496 u. 1044), und mit alkoholischem Kali glatt in Glykolsäure und Oxalsäure (CLAUS, *B.* 14, 1066).

Isobutylester $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_2HCl_2O_2.C_4H_9$. Siedep.: 182—184° (WALLACH, *A.* 173, 300).

Dichloracetylchlorid $C_2HCl_3O = CHCl_2.CO.Cl$. *Bildung.* Aus Dichloressigsäure und PCl_5 (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1618).

Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 107—108°. Raucht an der Luft. Wird durch Wasser sofort zersetzt. Liefert mit Zinkmethyl eine kleine Menge Dimethylisopropylcarbinol $C(CH_3)_2(C_3H_7).OH$.

Trichloressigsäure $C_2HCl_3O_2 = CCl_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnenlichte (DUMAS, *A.* 32, 101). Bei der Oxydation des Chlorals mit rauchender Salpetersäure (KOLBE, *A.* 54, 183). Beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf, unter Wasser befindliches, Perchloräthylen (KOLBE). $CCl_2{:}CCl_2 + 2H_2O + 2Cl = CCl_3.CO_2H + 3HCl$. — *Darstellung.* 1 Thl. Chloralhydrat und 3 Thle. rauchende Salpetersäure bleiben drei bis vier Tage lang im Sonnenlichte stehen, bis sich keine rothen Dämpfe entwickeln. Dann wird destillirt (CLERMONT, *Z.* 1871, 349; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer koncentrirten Lösung von (2 Mol.) Chloral giefst man die Lösung von (1 Mol.) Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, übersättigt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191).

Zerfliefsliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: 52,3°; Siedep.: 195° (CLERMONT); spec. Gew. = 1,617 bei 46°/15° (DUMAS). Kaliumamalgam und Wasser bilden Essigsäure (MELSENS). Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in CO_2 und Chloroform: $CCl_3.CO_2H = CHCl_3 + CO_2$ (DUMAS; BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 589); ebenso beim Behandeln mit Cyankalium (BOURGOIN, *Bl.* 37, 403), oder mit tertiären Basen (Dimethylanilin, Chinolin, Pyridin) (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2664). Aus Natriumalkoholat und Trichloressigsäure entstehen NaCl, Na_2CO_3 und ameisensaures Natrium. Trichloressigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orthoameisensäureester $CH(OC_2H_5)_3$, äthylkohlensaurem Natrium $Na(C_2H_5)CO_3$ und NaCl (KLIEN, *J.* 1876, 521). Kaliumsulfit erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloressigsäure $CHCl(SO_3K).CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes treten Trichloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid, CO, CO_2, $COCl_2$, NaCl und wenig C_2Cl_6 auf (HENRY, *B.* 12, 1844).

Salze: DUMAS; CLERMONT, *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. — $NH_4.C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$. Schuppen (D.). Schmelzp.: 80°. Wird bei 160° wasserfrei. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in NH_4Cl, $COCl_2$ und CO (MALAGUTI, *A.* 56, 287). — $NH_4.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$. Oktaëdrische Krystalle (C.). — $Li.\bar{A} + 2H_2O$. Zerfliefsliche Primen (C.). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$ (C.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (D.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in Tafeln (BECKURTS, OTTO). Zerfällt beim Erhitzen mit Brom auf 120° in CO_2 und Bromchloroform. $K.C_2Cl_3O_2 + Br_2 = CO_2 + CCl_3Br + KBr$. Mit Jod entsteht nur etwas Perchloräthan C_2Cl_6 (HOFF, *B.* 10, 678). — $K.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$. Oktaëder (C.). — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismatische Nadeln (C.). Krystallisirt mit $3\frac{1}{2}H_2O$ in kugeligen Aggregaten (BECKURTS, OTTO). — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (C.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Breite Blättchen (C.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen (C.). — $Hg_2.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus viel Wasser in kleinen Nadeln. — $Hg.\bar{A}_2$. Prismatische Nadeln (C.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (charakteristisches Salz) (J.). Hält lufttrocken nur $\frac{1}{2}H_2O$; zersetzt sich bei 100° (GARZAROLLI, *A.* 210, 70). — $Tl.\bar{A}$. Prismatische Nadeln. — $Tl.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$ Oktaëder (C.). — $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (J.). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Körner oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig in AgCl, CO_2, CO und Trichloressigsäureanhydrid. Beim Kochen mit etwas Wasser zerfällt es in AgCl, CO_2, CO, $CHCl_3$ und Trichloressigsäure (BECKURTS, OTTO).

Der Perchloressigsäuremethylester $C_2Cl_3O_2.CCl_3$ ist identisch mit Perchlorameisensäureäthylester $C_2Cl_5.CClO_2$ (s. S. 380).

Aethylester $C_4H_5Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,369 bei 15° (CLAUS, *A.* 191, 58); 166° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,3826 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 22). Siedep.: 167,1° bei 754,8 mm; spec. Gew. = 1,16505 bei 167,1°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Zerfällt beim Erhitzen mit KCy und absolutem Alkohol in CO_2 und Chloroform (CLAUS). — Isomerer Essigsäuretrichloräthylester $C_2H_2Cl_3.C_2H_3O_2$ siehe S. 391.

Perchloressigsäureäthylester $C_4Cl_8O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2Cl_5$. *Darstellung.* Man leitet anhaltend Chlor durch Essigäther, zuletzt an der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine grofse mit Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, *A. ch.* [3] 10, 200).

Nicht unzersetzt bei 245° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,79 bei 25°. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich in HCl und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in Trichloressigester und HCl. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichloracetamid. Durch eine auf 400° erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloracetylchlorid: $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$. Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 57; CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 304).

Propylester $C_5H_7Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_3H_7$. Siedep.: 167° (CLERMONT, *Bl.* 40, 302).

Isobutylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_4H_9$. Siedep.: 187—189° (JUDSON, *B.* 3, 784).

Isoamylester $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 217° (CLERMONT, *Bl.* 40, 302).

Trichloracetylchlorid $C_2Cl_4O = CCl_3.COCl$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von Aether, zuletzt in der Sonne (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 5). $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$. Bei der Destillation von Perchloräther $(C_2Cl_5)_2O$, oder von Perchloressigsäure-Aethylester (MALAGUTI). Aus C_2Cl_4 und SO_3 bei 150°: $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ oder von C_2Cl_6 und SO_3: $C_2Cl_6 + 2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_5Cl_2$ (PRUDHOMME, *Z.* 1870, 380). — *Darstellung.* Aus Trichloressigsäure und PCl_3 (GAL, *Bl.* 20, 11). Aus Acetylchlorid und 3 Mol. PCl_5 oder durch Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und P_2O_5 (FRIEDERICI, *B.* 11, 1971).

Flüssig. Siedep.: 118° (kor.); spec. Gew. = 1,6291 bei 16,2°; = 1,6564 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 189). Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloressigester. Liefert mit Zinkmethyl Pentamethyläthol $C_2(CH_3)_5.OH$.

Bromid $C_2Cl_3BrO = CCl_3.COBr$. *Bildung.* Aus Trichloressigsäure und PBr_3 (GAL, *J.* 1873, 536).

Flüssig. Siedep.: 143°; spec. Gew. = 1,900 bei 15° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196).

Jodid $C_2Cl_3JO = CCl_3.COJ$. *Bildung.* Aus Trichloressigsäure und PJ_3 (GAL, *J.* 1873, 536). — Flüssig; siedet gegen 180°.

Anhydrid $C_4Cl_6O_3 = (C_2Cl_3O)_2O$. Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhaltendem Kochen von Trichloressigsäure mit PCl_3 (BUCKNEY, THOMSEN, *B.* 10, 698), oder durch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit P_2O_5 und mit $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT, *Bl.* 30, 505).

Flüssig. Siedep.: 222—224°. Zieht mit grofser Begierde Wasser an, dabei in Trichloressigsäure übergehend.

3. Chlorpropionsäuren.

Monochlorpropionsäuren $C_3H_5ClO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Calciumlaktat und PCl_5 (WÜRTZ, *A.* 107, 192). Bequemer gewinnt man das Chlorid durch Uebergiefsen von PCl_5 mit möglichst entwässerter Milchsäure (BRÜHL, *B.* 9, 35). Man giefst das rohe Chlorid in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (MAZZARA, *G.* 12, 261). Man mengt, in einem Kolben mit Kühler, je 17 g trockenen, milchsauren Kalk mit 40 g PCl_5, destillirt das gebildete Chlorid ab und zerlegt das Destillat durch die theoretische Menge Wasser. Die gebildete Chlorpropionsäure wird rektificirt (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 367).

In allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,28 bei 0° (BUCHANAN, *A.* 148, 169). Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über (ULRICH, *A.* 109, 268). — Das Silbersalz ist weit leichter in Wasser löslich, als Silberpropionat.

Methylester $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 132,5°; spec. Gew. = 1,0750 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 146° (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592); spec. Gew. = 1,097 bei 0° (WÜRTZ, *A.* 107, 195). Siedep.: 146—147° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 24). Liefert bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat Milchäthyläthersäureester $C_3H_4(OC_2H_5)O_3.C_2H_5$; beim Behandeln mit alkoholfreiem Natriumalkoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

2. β-Säure $CH_2Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid der Säure entsteht durch Vereinigen von C_2H_4 mit $COCl_2$ (LIPPMANN, *A.* 129, 81). Durch Vereinigung von Akrylsäure $C_3H_4O_2$ mit Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 163, 95). Durch Kochen von β-Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, *Z.* 1868, 451). Bei der Oxydation von salzsaurem Akroleïn (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 248). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrakrylsäure $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit rauchender Salzsäure auf 120° (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 226). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 41,5° (B., O.). Schmilzt bei 35,5—41° (K.); bei 58° (R.). Schmelzp.: 37—38°; Siedep.: 203—205° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 126). Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in HCl und Akrylsäure (K.). Die Salze zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Chlormetall.

Methylester $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 156° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127).

Aethylester $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 1,116 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Wird von alkoholischem Jodnatrium kaum verändert.

Chloräthylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_4ClO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chlorpropionylchlorid und Glykolchlorhydrin (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127).

Flüssig. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 1,282 bei 8°.

Chlorpropionylchlorid $C_3H_4Cl_2O = CH_2Cl.CH_2.CO.Cl$. *Bildung.* Aus β-Chlorpropionsäure und PCl_3 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). — Flüssig. Siedep.: 143—145°.

Dichlorpropionsäuren $C_3H_4Cl_2O_2$. 1. $α_2$-Säure $CH_3.CCl_2.CO_2H$. Das Nitril der Säure entsteht durch Chloriren von Propionitril (OTTO, *A.* 132, 181). Das Chlorid entsteht aus Brenztraubensäure und PCl_5 (KLIMENKO, *B.* 3, 465, vgl. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 386). — *Darstellung.* 1 Thl. α-Dichlorpropionitril wird mit 2—3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, am Kühler, auf 120° erwärmt (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1877).

In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in koncentrirter Salzsäure. Siedep.: 185—190°. Erstarrt in der Kälte. Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das Silbersalz zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Brenztraubensäure, α-Dichlorpropionsäure und AgCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 230). $2C_3H_3Cl_2O_2.Ag + H_2O = C_3H_4O_3 + C_3H_4Cl_2O_2 + 2AgCl$. Das trockene Silbersalz zersetzt sich heftig bei etwa 60° in AgCl Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid $C_3H_3Cl_2O.O.C_3H_3.O$. Auch beim Kochen der Säure mit Baryt oder Erhitzen der Säure mit Wasser auf 120—150° wird Brenztraubensäure gebildet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht aber α-Chlorakrylsäure. Beim Kochen der Säure mit Silberstaub und Benzol entstehen Dimethylfumarsäure-Anhydrid und αα-Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878. — $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$. Dünne Blättchen. — $K.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Ziemlich beständige Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 80°.

Methylester $C_4H_6Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.CH_3$. Siedep.: 143—144° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (KLIMENKO, *B.* 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit HCl (BECKURTS, OTTO); aus dem Nitril mit Alkohol und HCl. — Siedep.: 156 bis 157° (B., O.); 160° (K.); spec. Gew. = 1,2493 bei 0°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130° entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, *B.* 5, 477).

Isobutylester $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_4H_9$. Siedep.: 183—185° (B., O., *B.* 9, 1879).

Allylester $C_6H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_3H_5$. Siedep.: 176—178° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

Chlorid $C_3H_3Cl_3O = CH_3.CCl_2.COCl$. *Bildung.* Aus 3 Mol. α_2-Dichlorpropionsäure und 2 Mol. PCl_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 105—115°.

Anhydrid $C_6H_6Cl_4O_3 = (C_3H_3Cl_2O)_2O$. *Bildung.* Aus 6 Mol. Dichlorpropionsäure und 1 Mol. PCl_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.: 190—192°.

2. $\alpha\beta$-Säure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycerinsäure und PCl_5 (WERIGO, OKULITSCH, *A.* 167, 49; WERIGO, WERNER, *A.* 170, 163; vgl. WICHELHAUS, *A.* 135, 253; 143, 1). Bei der Oxydation des Dichlorhydrins $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ (HENRY, *B.* 7, 414; WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1500). Aus α-Chlorakrylsäure und rauchender Salzsäure bei 100° (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 244). Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). Aus α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ und rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW, *Ж.* 13, 163). — *Darstellung.* 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 Mol. PCl_5 zusammengebracht, das gebildete $POCl_3$ abdestillirt, der Rückstand 1 Stunde lang auf 125° erhitzt und dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 167). — $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure bildet kleine Nadeln, Schmelzp.: 50°. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (H.). Wird durch Basen leicht in HCl und β-Chlorakrylsäure gespalten. — $Pb(C_3H_3Cl_2O_2)_2 . 2Pb(OH)_2$ (WERIGO, OKULITSCH).

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_6$. Siedet bei 183—184° (WERIGO, MELIKOW). Spec. Gew. = 1,2461 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 25). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, $BaCl_2$ und β-monochlorakrylsaures Baryum. Cyankalium wirkt auf eine alkoholische Lösung des Esters leicht ein; kocht man das Produkt mit Aetzkali, so resultiren Fumarsäure $C_4H_4O_4$ und inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 367).

Trichlorpropionsäure (?) (Chlorsuccsäure) $C_3H_3Cl_3O_2 = CH_2Cl.CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit koncentrirter Kalilauge (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.: 60°. — $Ag.C_3H_2Cl_3O_2$. Nadeln.

4. Chlorbuttersäuren.

Derivate der normalen Buttersäure.

Chlorbuttersäuren $C_4H_7ClO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 241). — Dicke Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslich.

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 156—160°; spec. Gew. = 1,063 bei 17,5° (M., *A.* 153, 241).

Chlorid $C_4H_6Cl_2O = C_4H_6ClO.Cl$. Entsteht beim Durchleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Butyrylchlorid (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 241). — Siedep.: 129—132°. Spec. Gew. = 1,257 bei 17°.

2. β-Säure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (KARETNIKOW, *Ж.* 11, 252). Bei ein- bis zweistündigem Erwärmen von Allylcyanid $C_3H_5.CN$ mit rauchender Salzsäure auf 50—60° (PINNER, *B.* 12, 2056). Beim Uebergiefsen von salzsaurem β-Chlorbutyrimidoäthyläther mit Wasser (PINNER, *B.* 17, 2008). $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).O.C_2H_5.HCl = NH_4Cl + C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. — Die Säure zerfällt beim Kochen mit Baryt in HCl und Crotonsäure.

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 168—171° (KARETNIKOW, *Ж.* 11, 254).

Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) Chlorbuttersäure siedet bei 168—169° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,072 bei 0° (BALBIANO, *B.* 10, 1749). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und β-Oxybuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 348).

Der Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei 168—169° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,0517 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28).

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte, Buttersäure direkt β-Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln krystallisirende Säure, die bei 98—99° schmilzt und bei 200—210° siedet (MARKOWNIKOW, *Z.* 1868, 621).

Dichlorbuttersäure $C_4H_6Cl_2O_2$. *Bildung.* Chlor wird, im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei 100° (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434). Hierbei entsteht zugleich Perchloräthan C_2Cl_6 (NAUMANN, *A.* 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig (PELOUZE, GÉLIS).

Trichlorbuttersäuren $C_4H_5Cl_3O_2$. 1. $\alpha_2\beta$-Säure $CH_3.CHCl.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Butyrchloral $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 389).

Nadeln; Schmelzp.: 60° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337); Siedep.: 236—238° (JUDSON, *B.* 3, 785). Löslich in 25 Thln. Wasser. Die Salze sind wenig beständig. Das Silbersalz zerfällt beim Kochen nach der Gleichung: $C_4H_4Cl_3AgO_2 = AgCl + CO_2 + C_3H_4Cl_2$ (Siedep.: 78°). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in α-Chlorcrotonsäure $CH_3.CH:CCl.CO_2H$ über.

Salze: JUDSON; GARZAROLLI, *A.* 182, 185. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$ (bei 100°). Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2$. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser (G.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_6H_9Cl_3O_2 = C_4H_4Cl_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 212° (JUDSON, *B.* 3, 787).

Chlorid $C_4H_4Cl_3O.Cl$. *Bildung.* Aus der Säure nnd PCl_3 (JUDSON, *B.* 3, 787). — Siedep.: 162—166°.

2. $\alpha_2\gamma$-Säure $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte (NATTERER, *M.* 4, 551).

Krystalle. Schmelzp.: 73—75°. Löslich in 20 Thln. Wasser. Kleine Mengen lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren, bei der Destillation gröfserer Mengen entweicht HCl. Ein Chloratom — das in der γ-Stellung befindliche — tritt überhaupt leicht aus, z. B. beim Behandeln der Säure mit Alkalien. Zugleich erfolgt theilweise Anhydridbildung. Die beiden anderen Atome Chlor treten nur schwierig und dann gleichzeitig aus. Verliert beim Schütteln mit Zinkstaub und Wasser und ebenso beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung auf 100° kein Chlor (N., *M.* 5, 256). Bei anhaltendem Kochen mit (100 Thln.) Wasser resultirt eine Säure $C_4H_6O_4$ (?). Liefert mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige Verbindung.

Tetrachlorbuttersäure $C_4H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS, *A. ch.* [3] 10, 434).

Schief rhombische Säulen. Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt.

Derivate der Isobuttersäure. **α-Chlorisobuttersäure** $C_4H_7ClO_2 = (CH_3)_2.CCl.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$ mit Salpetersäure (HENRY, *Bl.* 26, 24). Beim Einleiten von Chlor in, auf 90—95° erhitzte, Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693).

Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in HCl, Oxyisobuttersäure, wenig Methakrylsäure (?) und Dibutyllaktinsäure $C_8H_{14}O_5$ (BALBIANO).

Aethylester $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 148,5—149° (kor.) bei 749 mm; spec. Gew. = 1,062 bei 0° (BALBIANO, *B.* 11, 1693).

Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) $(CH_3)CCl(CHCl_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässerigen Lösung (spec. Gew. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorbuttersäure gefällt (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 1). Die wässerige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas Säure aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda übersättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man säuert nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch Destillation im Luftstrome bei 100° gereinigt.

Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich bei der Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein Oel über, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlormethakrylsaures Salz $C_4H_3Cl_2MeO_2$. Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormethakrylsäure über. — $NH_4.C_4H_4Cl_3O_2$. Kleine Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

5. Chlorvaleriansäure.

α-**Chlorisovaleriansäure** $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2.CH.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Durch Vermischen der wässerigen Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Geht durch Kochen mit Basen in α-Oxyisovaleriansäure über.

6. Chlorcapronsäuren.

α-**Chlordiäthylessigsäure** $C_6H_{11}ClO_2 = (C_2H_5)_2CCl.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Diäthoxalsäureäthylester $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ und PCl_5 (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylessigsäureester über und zerfällt bei der Destillation in HCl und Aethylcrotonsäureester $C_6H_9O_2.C_2H_5$.

Trichlorcapronsäure $C_6H_9Cl_3O_2$. *Bildung.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (PINNER, *B.* 10, 1052).

Krystalle. Schmelzp.: 64°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroïn, fast gar nicht in Wasser. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure $C_6H_{10}O_2$ über.

7. Chlorcerotinsäure $C_{27}H_{42}Cl_{12}O_2$.

Bildung. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (BRODIE, *A.* 67, 190). — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natronsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Der **Aethylester** $C_{27}H_{41}Cl_{12}O_2.C_2H_5$ ähnelt der Säure.

b. Bromderivate.

Brom wirkt erst beim Erhitzen, im zugeschmolzenen Rohre, auf die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ein. Das eintretende Bromatom geht vorzugsweise an das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom. Erhitzt man gleiche Moleküle einer Säure $C_nH_{2n}O_2$ und Brom auf 100°, so bemerkt man drei Stadien der Einwirkung: 1. das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn der Erwärmung an, bis zu dem Punkte, wo 10—20 % der angewandten Brommoleküle in Reaktion getreten sind; 2. das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10—60 % der Brommoleküle eingewirkt haben; 3. das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom Zeitpunkte der Einwirkung von 60 % der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung, Gegenwart von Bromwasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Substitutionsgeschwindigkeit wächst mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei der Isobuttersäure eine gröfsere als bei der Buttersäure (URECH, HELL, *B.* 13, 531).

Die gebromten Säuren entstehen auch durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren. Gegen Wasser (und Alkalien) verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren (S. 442). Sie zeigen überhaupt in ihrem Verhalten eine vollkommene Analogie mit den gechlorten Fettsäuren, nur sind sie weniger beständig und daher leichter zu doppelten Umsetzungen und anderen Reaktionen geeignet. So gelingt es z. B. durch Erhitzen von monobromirten Säuren mit Silberpulver direkt das Brom zu entziehen, eine Reaktion, die bisher mit einer gechlorten Säure noch nicht ausgeführt worden ist. Aus Bromessigsäure $C_2H_3BrO_2$ entsteht hierbei Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$, aus Brompropionsäure $C_3H_5BrO_2$ Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$.

1. Bromessigsäuren.

Monobromessigsäure $C_2H_3BrO_2 = CH_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106). Aus Chloressigsäure und Bromwasserstoffsäure bei 150° (DEMOLE, *B.* 9, 561). Bei der Einwirkung von (zwei Atomen) Brom auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther, C_2H_5Br, Essigäther und Alkohol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Essigäther und Brom (S. 391). Durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 115). $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$. Unsymmetrisches Dibromäthylen $CBr_2{:}CH_2$ verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOLE, *B.* 11, 316). Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BORODIN, *A.* 119, 123). Bei der Oxydation von Aethylenbromid mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, *M.* 2, 259). — *Darstellung.* 3 Thle. Eisessig und 4 Thle. Brom werden, in zugeschmolzenen Röhren, eine Stunde lang auf 150° erhitzt. Man reinigt durch Fraktionniren oder durch Binden an Blei. Das Bleisalz der Dibromessigsäure ist in Wasser weit löslicher als jenes der Monobromessigsäure (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106). Bei Gegenwart von Bromwasserstoff erfolgt die Bildung von Bromessigsäure weit rascher, weil sich das Additionsprodukt

$(C_2H_4O_2.Br_2)_4.HBr$ bilden kann (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 241; 12, 735). Man erwärmt 1 Thl. Aethylenbromid mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure auf 60–70°, mäfsigt die bald eintretende heftige Reaktion durch Eiskühlung und erwärmt dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Hierauf wird die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt und dreimal mit Aether ausgeschüttelt (KACHLER). Man erhitzt, am Kühler, ein äquivalentes Gemisch von reinem Eisessig und trockenem Brom, unter Zusatz von etwas CS_2. Die gebildete Bromessigsäure wird durch Fraktionniren gereinigt (MICHAEL, *Am.* 5, 202).

Sehr zerfliefsliche Rhomboëder. Erzeugt auf der Haut Blasen. Schmelzp.: 50–51° (KACHLER). Siedep.: 208°. Wird von rauchender Salpetersäure nur sehr langsam verbrannt. Liefert beim Erhitzen mit Silberpulver auf 130° Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$.

Salze: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 108; NAUMANN, *A.* 129, 270. — $Pb(C_2H_2BrO_2)_2$. Blättchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem (P., D.). — $2UrO(C_2H_2BrO_2) + Na.C_2H_2BrO_2$ (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei 90° (P., D.).

Methylester $C_3H_5BrO_2 = C_2H_2BrO_2.CH_3$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 144° (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 109).

Aethylester $C_4H_7BrO_2 = C_2H_2BrO_2.C_2H_5$. Siedet unzersetzt (ARONSTEIN, *B.* 14, 606) bei 159° (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 110). Setzt sich mit Quecksilberäthyl bei 150° um: $C_2H_5.C_2H_2BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = C_2H_5HgBr + C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4$ (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724).

β-Chloräthylester $C_4H_6ClBrO_2 = C_2H_2BrO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chloressigsäurechloräthylester $C_2H_2ClO_2.C_2H_4Cl$ und KBr (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 213–215°. Spec. Gew. = 1,6499. Liefert beim Verseifen Bromessigsäure.

Bromäthylester s. Acetaldehyd.

Isoamylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_2H_2BrO_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 207° (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 110).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den Sulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulfid tritt aber nur Umsetzung in Thiodiglykolsäure, Allylbromid u. s. w. ein. $(C_3H_5)_2S + 2CH_2Br.CO_2H = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2C_3H_5.Br$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Chlorid $C_2H_2ClBrO = CH_2Br.COCl$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und PCl_3 (WILDE, *A.* 132, 171).

Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,908 bei 0°. Siedep.: 133–135° (GAL, *A.* 132, 179).

Bromid $C_2H_2Br_2O = CH_2Br.COBr$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Brom bei 100–140° (HÜBNER, *A.* 124, 321; GAL, *A.* 132, 179), oder durch blofses Digeriren am Rückflusskühler (NAUMANN, *A.* 129, 260). Aus $CBr_2{:}CH_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *Bl.* 29, 205). Aus Acetylbromid und Brom bei 100° (GAL, *A.* 129, 54). — *Darstellung.* MULDER (*Z.* 1871, 693) erhitzt 20 Thle. Acetylbromid mit 26,5 Thln. Brom ½ Stunde lang auf 45–50° und dann 1 Stunde lang auf 50–60°.

Siedep.: 149–150°; spec. Gew. = 2,317 bei 21,5° (N.). — Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht Methylisopropylcarbinol $C_5H_{12}O$ und daneben Aceton und Methyläthylketon. Mit Zinkäthyl erhält man den sekundären Oktylalkohol $(C_2H_5)_2.CH.CH(OH).C_2H_5$.

Anhydrid $C_4H_4Br_2O_3 = (CH_2Br.CO)_2O$. *Bildung.* Das Bromid der Bromessigsäure giebt mit 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid $C_2H_3O.O.C_2H_2BrO$ (NAUMANN, *A.* 129, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure zerfällt (GAL, *Z.* 1870, 597). $2C_2H_3O.O.C_2H_2BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_2BrO)_2O$. Lässt man $C_2H_2BrO.Br$ auf 2 Mol. Natriumacetat bei 160° einwirken, so entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$, NaBr und Essigsäureanhydrid. $C_2H_2BrO.Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_2O_2 + 2NaBr + (C_2H_3O)_2O$ (NAUMANN).

Bromessigsäureanhydrid ist flüssig und siedet bei 245°.

Dibromessigsäure $C_2H_2Br_2O_2 = CHBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 115). Bei der Einwirkung von vier Atomen Brom auf Essigäther bei 160° (S. 391). Beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt der Bromalbereitung (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). Das Bromid $CHBr_2.COBr$ entsteht aus Tribromäthylen $CHBr{:}CBr_2$ und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 318).

Zerfliefsliche Krystallmasse: Schmelzp.: 45–50°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232–234° (SCH.). — Die Salze krystallisiren gut und sind meist löslich in Wasser.

Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. — $NH_4.C_2HBr_2O_2$. Säulen. — K.Ā + H_2O (SCH.). Grofse Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.Ā₂ + $4H_2O$. Grofse Säulen (SCH.). Hält $6H_2O$ (BENEDIKT, *A.* 189, 160). — Pb.Ā₂. Glänzende Nadeln. — Ag.Ā. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in

Bromsilber, Glyoxylsäure (DEBUS, *Z.* 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure $C_2H_3BrO_3$ entsteht (PERKIN, *J.* 1877, 695; vgl. PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 424). $2C_2HBr_2AgO_2 + 2H_2O = 2AgBr + C_2H_4O_4 + C_2H_2Br_2O_2$. Mit Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäureester $C_2H(OC_2H_5)_2O_2.C_2H_5$. Mit absolutem Aether auf 100° erhitzt, zerfällt das Salz in AgBr und ein Oel $C_4H_2Br_2O_4$ (Bromglykolid?). $2C_2HBr_2O_2.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$. Das Oel $C_4H_2Br_2O_4$, mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure ($C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4$) (vgl. BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 583). Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt das Oel $C_4H_2Br_2O_4$ Dibromessigester; bei der Destillation zerfällt es in CO und Dibromessigsäure (PERKIN). $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO + C_2H_2Br_2O_2$.

Aethylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_2HBr_2O_2.C_2H_5$. Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromalhydrat in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KCy (REMI, *Ж.* 7, 263).

Siedep.: 192° (SCHÄFFER, *B.* 4. 369); 194° (GAL).

Isomerer Bromessigsäurebromäthylester $C_2H_2BrO_2.C_2H_4Br$ s. Acetaldehyd.

Bromid $C_2HBr_3O = CHBr_2.COBr$. *Bildung.* Aus Acetylbromid und Brom bei 150° (GAL, *A.* 129, 55). Aus Tribromäthylen CHBr:CBr_2 und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 313). — Siedep.: 194° (GAL).

Tribromessigsäure $C_2HBr_3O_2 = CBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bromal (SCHÄFFER, *B.* 4, 370). Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, *B.* 8, 730). — *Darstellung.* Bromal bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen.

Monokline Tafeln, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 135° (GAL, *A.* 129, 56). Siedet unter Abspaltung von Br und HBr bei 245° (SCH). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber, schon bei gelindem Erwärmen, in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure zerfällt in gleicher Weise beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

Salze: SCHÄFER, *B.* 4, 371. — $Na.C_2Br_3O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kleine blätterige Krystalle. Sehr unbeständig.

Aethylester $C_4H_5Br_3O_2 = C_2Br_3O_2.C_2H_5$. Siedep.: 225° (GAL, *B.* 129, 56).

Isomerer Bromessigsäuredibromäthylester $C_2H_2BrO_2.C_2H_3Br_2$ s. Acetaldehyd.

Bromid $C_2Br_4O = CBr_3.COBr$. *Bildung.* Aus Acetylbromid und Brom bei 200° (GAL, *A.* 129, 56). — Siedep.: 220—225°.

Chlorbromessigsäure $C_2H_2ClBrO_2 = CHClBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Brom bei 160° (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Flüssig. Siedep.: 201°.

Aethylester $C_4H_6ClBrO_2 = C_2HClBrO_2.C_2H_5$. Siedet bei 160—163°, unter theilweiser Zersetzung (CECH, STEINER).

Chlordibromessigsäure $C_2HClBr_2O_2 = CClBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlordibromaldehyd mit rauchender Salpetersäure auf 100° (NEUMEISTER, *B.* 15, 603).

Rhombische Blättchen (aus konc. Salpetersäure). Riecht stechend; zieht auf der Haut Blasen. Schmelzp.: 89°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Die wässerige Lösung löst Zink unter Bildung von Chlorbromessigsäure (?) und dann von Chloressigsäure. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, allmählich zersetzt in CO_2 und Chlordibrommethan. $K.\bar{A} + 2H_2O$. Breite, glänzende Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_4H_5ClBr_2O_2 = C_2ClBr_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unzersetzt bei 203° (NEUMEISTER, *B.* 15, 604).

Dichlorbromessigsäure $C_2HCl_2BrO_2 = CCl_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd $CCl_2Br.CHO$ mit rauchender Salpetersäure (NEUMEISTER, *B.* 15, 602).

Grofse, vierseitige Prismen (aus konc. Salpetersäure). Schmelzp.: 64°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215°. Riecht stechend; zieht auf der Haut Blasen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger leicht in konc. Salpetersäure. Die wässerige Lösung löst Zink unter Bildung von Dichloressigsäure. Wird durch Kochen mit Alkalien in CO_2 und Dichlorbrommethan gespalten.

$Na.\bar{A} + 5H_2O$. Grofse Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Lange, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Stark glänzende Prismen. Unlöslich in kaltem Alkohol, nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_4H_5Cl_2BrO_2 = C_2Cl_2BrO_2.C_2H_5$. Schwach pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 188—189° (NEUMEISTER).

2. Brompropionsäuren.

Brompropionsäuren $C_3H_5BrO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Propionsäure und Brom bei 130° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 286). Aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 16). — Flüssig; siedet bei 205,5° (kor.); erstarrt bei — 17° strahlig-krystallinisch (K.). Liefert beim Erhitzen mit Silberpulver auf 150° s-Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$. Beim Stehen der Lösung des Kaliumsalzes, in der Kälte, entstehen KBr und Milchsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 223). Das Silbersalz zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in AgBr und Milchsäure (B., O.).

Aethylester $C_5H_9BrO_2 = C_3H_4BrO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und PBr_5 (HENRY, *A.* 156, 176). — *Darstellung.* Aus (roher) Brompropionsäure und Alkohol. Das Produkt wird durch Rektifikation im luftverdünnten Raume gereinigt (BISCHOFF, *A.* 206, 319; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 31).

Siedet nicht ganz unzersetzt bei 159—160° (H.); 162° (G.); 160—165° (SCHREINER, *A.* 197, 13); siedet unzersetzt bei 129—132° bei 160 mm (BISCHOFF). Spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.). Zinkstaub wirkt, in der Wärme, heftig auf den Ester ein und liefert CO, Aethylbromid, Aethylpropionat, $ZnBr_2$ und eine sehr kleine Menge einer syrupartigen Säure (Dimethylbernsteinsäure) (SCHERKS, *M.* 2, 541). Mit molekularem Silber werden auch Aethylbromid und Aethylpropionat erhalten und daneben s-Dimethylbernsteinsäureester $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$, aber kein Kohlenoxyd (SCHERKS).

Bromid $C_3H_4Br_2O = C_3H_4BrO.Br$. *Bildung.* Aus Propionylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 81). — Siedep.: 154—155°.

2. β-Säure $CH_2Br.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäure und Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). Durch Erhitzen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 227).

Krystalle; Schmelzp.: 61,5°; in Wasser äufserst leicht löslich.

Dibrompropionsäuren $C_3H_4Br_2O_2$. 1. α_2-Säure $CH_3.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brompropionsäure und Brom, im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72). — *Darstellung.* 4 Thle. Propionsäure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190—220° erhitzt, der gebildete HBr ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° erhitzt. Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichter über Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fliefsen ab (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315).

Trimetrische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 687). Schmelzp.: 61°; siedet unter geringer Zersetzung gegen 221°. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propionsäure über. Die Salze sind ziemlich beständig; sie können bei 60—80° ohne Zersetzung getrocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali entsteht α-Bromakrylsäure $CH_2:CBr.CO_2H$. Liefert mit überschüssigem Silberoxyd Brenztraubensäure. Beim Kochen mit Silberstaub und Benzol entsteht Dimethylfumarsäureanhydrid. Beim Erwärmen von α-dibrompropionsaurem Silber mit Wasser entstehen Brenztraubensäure, AgBr und α_2-Dibrompropionsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 235). Wandelt sich beim Erhitzen mit HBr in die αβ-Säure um.

Salze: PHILIPPI, TOLLENS. — $NH_4.C_3H_3Br_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Na.\bar{A}$. Blätter. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rechtwinkelige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkrystallisirt werden. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Seideglänzende Nadeln, löslich in Alkohol und Wasser.

Methylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.CH_3$. Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175—179°; spec. Gew. = 1,9043 bei 0°; = 1,8973 bei 12° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 323).

Aethylester $C_5H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 190—191°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°; = 1,7536 bei 12° (PH., T., *A.* 171, 324).

Propylester $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_7$. Siedep.: 200—204°; Spec. Gew. = 1,6842 bei 0°; = 1,6632 bei 12° (PH., T.).

Isobutylester $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_4H_9$. Siedep.: 213—218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°; = 1,5778 bei 12° (PH., T.).

2. αβ-Säure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid) $CH_2Br.CHBr.CH_2.OH$ (MÜNDER, TOLLENS, A. 167, 222). Aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256). Durch Oxydation des Akroleïnbromids $CH_2Br.CHBr.CHO$ mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). Durch 8tägiges Erhitzen von α_2-Dibrompropionsäure oder α-Bromakrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 337). — *Darstellung.* Man bringt in eine Retorte 50 g Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird nach 1—2 Tagen mit wenig Wasser gewaschen. Man

schmilzt die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDER).

Krystallisirt in zwei monoklinen Formen (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 693; HAUSHOFER, *J.* 1881, 687), die in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit zurückbehaltenen Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die beständigere Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modifikation bildet kompakte Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modifikation in die tafelförmige Modifikation über (vgl. *B.* 8, 1099, 1448, 1452). $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73) unter theilweiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether löst bei 10° 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, *A.* 192, 102). Liefert beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 120° Brommilchsäure (MELIKOW, *Ж.* 13, 227). — Die Salze sind wenig beständig; sie scheiden leicht Brommetall ab, und man erhält β-Bromakrylsäure CHBr:CH.CO_2H. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes scheidet, sogar beim Verdunsten über Schwefelsäure, Bromkalium ab. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entweicht Acetylen (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 115). Das Silbersalz zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in AgBr und α-Bromäthylenmilchsäure; durch überschüssiges Silberoxyd entsteht Glycerinsäure.

Salze: MÜNDER, TOLLENS. — $NH_4.C_3H_3Br_2O_2$. Blättchen. — K.Ā. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit $CaCO_3$. — Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — Ag.Ā. Mikroskopische Blättchen.

Methylester $C_4H_6Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.CH_3$. Siedep.: 203° bei 745 mm (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 229). Siedep.: 205,8° (kor.); spec. Gew. = 1,9777 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_388998 . t + 0,0_615041 . t^2 + 0,0_841201 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 85).

Aethylester $C_5H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. = 1,796 bei 0°, = 1,777 bei 15°. Siedep.: 214,6° (kor.); spec. Gew. = 1,8279 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_399128 . t + 0,0_510801 . t^2 + 0,0_874009 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 85).

Normalpropylester $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 233° (kor); spec. Gew. = 1,7014 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_393976 . t + 0,0_628435 . t^2 + 0,0_853020 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 86).

Allylester $C_6H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_5$. Siedep.: 215—220° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°; = 1,818 bei 20° (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 230).

3. Eine Dibrompropionsäure (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lösung von itakon- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 502).

Tribrompropionsäuren $C_3H_3Br_3O_2$. 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleïnbromid $C_3H_4O.Br_2$ mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098). — Bei 93° schmelzende Krystalle.

2. $\alpha\beta_2$- (oder $\alpha_2\beta$?) Tribrompropionsäure $CHBr_2.CHBr.CO_2H$ oder $CH_2Br.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Bromakrylsäure und Brom in CS_2 (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18; MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 99).

Monokline Krystalle (aus CS_2) (M., S.). Schmelzp.: 92° (M., N.), 95° (M., S.). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit (2 Mol.) alkoholischen Kalis in HBr und β-Dibromakrylsäure. Das Baryumsalz spaltet sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in CO_2, $BaBr_2$ und unsymmetrisches Dibromäthylen $CBr_2:CH_2$.

$Ba(C_3H_2Br_3O_2)_2 + 4$ (oder 5) H_2O. Scheidet sich, beim Neutralisiren einer warmen alkoholischen Lösung der Säure mit $BaCO_3$, in Nadeln ab (M., S.).

3. Säure aus Dibromakrylsäure. *Bildung.* Aus β-Dibromakrylsäure und 4 Thln. höchst konc. Bromwasserstoffsäure bei 100° (HILL, *Am.* 3, 116; HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 180).

Blättchen. Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und noch schneller durch Basen in HBr und β-Dibromakrylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr unbeständig. Zersetzt sich theilweise schon in kalter, wässeriger Lösung. — Ag.Ā. Niederschlag, aus rhombischen Blättchen bestehend.

Tetrabrompropionsäure $C_3H_2Br_4O_2 = CBr_3.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Dibromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 108; HILL, MABERY, *Am.* 4, 265).

Kleine Tafeln (aus Ligroïn) (M., S.); monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (H., M.). Schmelzp.: 125,5—126° (M., S.); 118—120° (MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251). Wenig löslich in Ligroïn, leicht in heifsem Chloroform, CS_2 oder Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht zersetzbar. Basen bewirken, schon in der Kälte, eine Spaltung. Beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$ werden CO_2, HBr und Tribromäthylen gebildet. Mit alkoholischem Kali (2 Mol.) entsteht Tribromakrylsäure.

Salze: MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Prismen. Viel weniger löslich in kaltem Wasser als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2 H_2O$. Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorbrompropionsäure $C_3H_4ClBrO_2 = CH_2Cl.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation des Additionsproduktes von BrOH an Allylchlorid mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 757). — Schmelzp.: 37°; Siedep.: 215°.

Eine isomere Säure $CH_2Br.CHCl.CO_2H$ von nahezu denselben Eigenschaften soll durch Oxydation des Additionsproduktes von ClOH an Allylbromid entstehen (HENRY, *B.* 7, 758).

Chlortribrompropionsäure $C_3H_2ClBr_3O_2 = CClBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Man erhitzt Chlorbromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (MABERY, WEBER, *Am.* 4, 104). — Trikline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Kochen mit Barytwasser $BaBr_2$, CO_2 und C_2HClBr_2 (MABERY, *Am.* 5, 255). Mit alkoholischem Kali entsteht etwas Tribromakrylsäure. Kaltes Barytwasser erzeugt β-Chlordibromakrylsäure. Durch $Ag.NO_3$ wird sofort AgCl gefällt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Schiefe Prismen. Ziemlich löslich in Wasser.

Dichlordibrompropionsäuren $C_3H_2Cl_2Br_2O_2$. 1. α-Säure. *Bildung.* Durch Erwärmen von α-Dichlorakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf 100° (HILL, MABERY, *Am.* 4, 267). Trikline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$, CS_2 oder Benzol.

$Ba.\bar{A}_2$. Lange Nadeln; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus flachen, gezackten Nadeln bestehend; leicht zersetzbar.

2. β-Säure $CClBr_2.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in β-Dibromakrylsäure bei 100° (HILL, MABERY, *Am.* 4, 270). Man krystallisirt das Rohprodukt aus CS_2 um (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 166). — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 100° (M., N.). Sublimirt langsam. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von (1 Mol.) Barytwasser, in der Kälte, in HCl und β-Dichlorbromakrylsäure zerlegt.

Salze: MABERY, NICHOLSON. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln.

Tetrachlorbrompropionsäure $C_3HCl_4BrO_2 = CBrCl_2.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropiolsäure C_3HBrO_2 (MABERY, *Am.* 6, 155).

Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Wenig löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Die Salze sind äufserst unbeständig; aus der wässerigen Lösung des Baryumsalzes scheidet sich rasch ein Oel C_2Cl_4 (?) aus.

3. Brombuttersäuren.

Derivate der Normalbuttersäure. **Monobrombuttersäuren** $C_4H_7BrO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CH_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 123). Aus Crotonsäure und HBr, neben wenig der β-Säure (s. d.). — *Darstellung.* 1 Mol. Buttersäure und 2 Atome (nach TUPOLEW, *A.* 171, 249, $2^1/_2$ Atome) Brom werden auf 100° erhitzt (NAUMANN, *A.* 119, 115), indem man alle 3—4 Stunden die gebildete Bromwasserstoffsäure austreten lässt. In den ersten 4—5 Stunden ist die Einwirkung noch eine sehr schwache (LEY, *Ж.* 9, 129). Man erwärmt nur, bis der Röhreninhalt Rothweinfarbe angenommen hat, da sonst viel Dibrombuttersäure gebildet wird. Durch die rohe Säure wird bei 100° CO_2 geleitet und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Es bleibt dann noch etwas β-Brombuttersäure beigemengt (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93).

Nicht unzersetzt siedendes Oel (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283, geben den Siedepunkt 212—217° an). Spec. Gew. = 1,54 bei 15°; löslich in 14,5—15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, *J.* 1861, 457). — Die Salze krystallisiren schwer und schlecht.

$Pb(C_4H_6BrO_2)_2$. Pflasterartiger Niederschlag; ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). — $Pb.\bar{A}_2.2PbO$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag (SCH.).

Methylester $C_5H_9BrO_2 = C_4H_6BrO_2.CH_3$. Siedep.: 165—172° (DUVILLER, *A. ch.* [5] 17, 555).

Aethylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_6BrO_2.C_2H_5$. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 178°

(kor.) (TUPOLEW, *A.* 171, 250). Spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr, Alkohol und Crotonsäure. Liefert beim Kochen mit feinvertheiltem Silber Aethylbromid, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere Korksäureester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 474 und 479).

Bromid $C_4H_6Br_2O = C_4H_6BrO.Br$. *Bildung.* Aus Butyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 88). — Siedep.: 172—174°.

2. β-Brombuttersäure $CH_3.CHBr.CH_2.CO_2H$. Bildet sich in kleiner Menge, neben viel α-Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure (HEMILIAN, *A.* 174, 325).

Dibrombuttersäuren $C_4H_6Br_2O_2$. 1. α_2-Säure (?) $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER, *J.* 1861, 458). — Dickes Oel. Siedep.: 140° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 74). Löslich in 30—31 Thln. Wasser; spec. Gew. = 1,96 (SCHNEIDER). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in HBr und α-Bromcrotonsäure $C_4H_5BrO_2$. Diese Säure entsteht auch beim Kochen der Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit Ag_2CO_3 (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49).

2. αβ-Säure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Crotonsäure und Brom (KÖRNER, *A.* 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 12). Aus Isocrotonsäure und Brom (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 396).

Lange Nadeln (aus Aether); monokline Krystalle (aus CS_2) (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Schmelzp.: 87° (MICHAEL, NORTON). Zerfällt beim Kochen mit 10 Thln. Wasser in HBr, β-Bromcrotonsäure und Brom-β-Oxybuttersäure und beim Kochen mit 10 Thln. Wasser und ($1^1/_2$ Mol.) Soda in CO_2, HBr, β-Brompropylen, β-Bromcrotonsäure und Bromoxybuttersäure. Mäfsig konc. Natronlauge bewirkt, beim Erwärmen, glatte Spaltung in HBr und β-Bromcrotonsäure (C. KOLBE). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali α- und viel weniger β-Bromcrotonsäure. Beim Erwärmen der Säure mit Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49).

Tribrombuttersäuren $C_4H_5Br_3O_2$. 1. Säure $CH_3.CHBr.CBr_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-Bromcrotonsäure $CH_3.CH:CBr.CO_2H$ und Brom (beide in CS_2 gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 16). — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2.

2. Säure $CH_3.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β-Bromcrotonsäure und Brom (MICHAEL, NORTON). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmelzp.: 114°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$(?). *Bildung.* Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ wird mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). — Monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115°.

Chlordibrombuttersäure $C_4H_5ClBr_2O_2 = CH_3.CHBr.CClBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus α-Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heifses Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92°. Zerfällt bei der Destillation in Br und α-Chlor-α-Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn und HCl. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen beim Kochen mit Wasser in CO_2, Brommetall und ein Oel C_3H_4ClBr (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. — $Pb(C_4H_4ClBr_2O_2)_2$. Fällt aus koncentrirten Lösungen in kleinen Nadeln nieder — Ag.Ā. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

Chlortribrombuttersäure $C_4H_4ClBr_3O_2$. *Bildung.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds $C_4H_4ClBr_3O$ mit rauchender HNO_3 (PINNER, *B.* 8, 1324). — Kleine Blätter; Schmelzp.: 140°.

Derivate der Isobuttersäure. **Bromisobuttersäuren** $C_4H_7BrO_2$. 1. α-Säure $(CH_3)_2.CBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Isobuttersäure und Brom bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 229). Die rohe Säure wird abgesaugt und aus Aether umkrystallisirt (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 448).

Tafeln; Schmelzp.: 48°; Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,5225 bei 60°, = 1,500 bei 100°. Durch kaltes Wasser wird sie verflüssigt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zerfällt sie vollständig in HBr und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt wird, neben Oxyisobuttersäure, auch Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ gebildet (ENGELHORN, *A.* 200, 68). Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, heftig angegriffen und liefert Oxyisobuttersäure, neben einem nicht destillirbarem, brom- und stickstoffhaltigem Oele (KACHLER, *M.* 2, 562).

Aethylester $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_6BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 163,6° (kor.) (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). Spec. Gew. = 1,1323 bei 0° (M.), = 1,328 bei 0°, = 1,300 bei 19,5° (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320).

Bromid $C_4H_6Br_2O = C_4H_6BrO.Br$. *Bildung.* Aus Isobutyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). — Siedep.: 162—164°.

2. *β*-Säure $CH_2Br.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methakrylsäure und HBr (ENGELHORN, *A.* 200, 65). — *Darstellung.* 1 Vol. Methakrylsäure, gemischt mit 4 bis 5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt einige Zeit bei 0° stehen. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit CS_2 aus.

Krystallmasse. Schmelzp.: 22°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt glatt in HBr und Methakrylsäure.

Dibromisobuttersäure $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Methakrylsäure in CS_2 mit Brom (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 373).

Grofse, lange Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 48°. Zerfällt beim Kochen mit 10 Thln. Wasser in HBr, Bromoxyisobuttersäure $C_4H_7BrO_3$ und sehr wenig Brommethakrylsäure $CH_3.C(CO_2H):CHBr$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und (1½ Mol.) Soda wesentlich in CO_2, HBr und Aceton C_3H_6O und daneben in HBr und Bromoxyisobuttersäure. Wird von mäfsig koncentrirter Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure gespalten.

Tribromisobuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Brommethakrylsäure $C_4H_5BrO_2$ und Brom bei 100° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Dibrommethakrylsäure $C_4H_4Br_2O_2$.

Tetrabromisobuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Dibrommethakrylsäure und Brom bei 120—125° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 352). — Krystallisirt; zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und Tribrommethakrylsäure $C_4H_3Br_3O_2$.

4. Bromvaleriansäuren.

Bromvaleriansäuren $C_5H_9BrO_2$. 1. *α*-Brom-Normalvaleriansäure $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Bromiren von Valeriansäure (JUSLIN, *B.* 17, 2504). — Liefert beim Erhitzen mit Soda *α*-Oxyvaleriansäure.

Aethylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_5H_8BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,226 bei 18°/4° (JUSLIN).

2. *γ*-Brom-Normalvaleriansäure $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von Allylessigsäure $C_5H_8O_2$ mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure bei 0° (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 94).

Bleibt bei — 15° flüssig. Wird von Natriumamalgam in Normalvaleriansäure umgewandelt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung glatt in HBr und das Anhydrid der Oxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_3$.

3. *α*-Bromisovaleriansäure $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Silberisovalerianat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 122). Aus Isovaleriansäure und Brom bei 150° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Isovaleriansäure und Brom werden im Wasserbade erhitzt und alle drei bis vier Stunden der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen (LEY, POPOW, *A.* 174, 63).

Nicht unzersetzt flüchtiges Oel (B.; L., P.; FITTIG, CLARK, *A.* 139, 199). (CAHOURS will den Siedepunkt 226—230° beobachtet haben.) In Wasser wenig löslich. Die Salze sind leicht löslich, unkrystallisirbar und wenig beständig.

Aethylester $C_7H_{13}BrO_2 = C_5H_8BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 190—194° (CAHOURS).

4. Brommethyläthylessigsäure $C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Tiglinsäure und Angelikasäure $C_5H_8O_2$ verbinden sich mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte und geben dieselbe Säure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109).

Monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 66—66,5°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in HBr und Tiglinsäure, und zum kleineren Theile in CO_2, HBr und Pseudobutylen. Sodalösung bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in Pseudobutylen, CO_2 und HBr; dabei wird nur wenig Tiglinsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure reducirt; daneben entsteht wenig einer Säure $C_{10}H_{18}O_4$.

Dieselbe (?) Brommethyläthylessigsäure $C_2H_5.CBr(CH_3).CO_2H$ entsteht auch beim Erhitzen von Methyläthylessigsäure mit Brom auf 150—160° (BÖCKING, *A.* 204, 23). — Diese Säure ist flüssig, nicht unzersetzt destillirbar. Ihr Aethylester zerfällt beim Kochen mit Sodalösung langsam, aber glatt in HBr und *α*-Methyl-*α*-Oxybuttersäure $C_2H_5.C(OH)(CH_3).CO_2H$. Diese Brommethyläthylessigsäure mischt sich mit Alkohol und

Aether in jedem Verhältniss. Ihr Aethylester $C_5H_8Br_2O_2.C_2H_5$ ist flüssig, siedet bei 185° und hat ein spec. Gew. = 1,2275 bei 18°/4°.

Dibromvaleriansäuren $C_5H_8Br_2O_2$. 1. γδ-Dibrom-Normalvaleriansäure $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Allylessigsäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 100).

Dünne Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff + Ligroïn). Schmelzp.: 57—58°. Sehr leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Natriumamalgam in Allylessigsäure zurückverwandelt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser zunächst in HBr und $C_5H_7BrO_2$, das Anhydrid der Bromoxyvaleriansäure, das dann einer weiteren Zersetzung (in HBr und das Anhydrid $C_5H_8O_3$?) unterliegt.

2. Dibrommethyläthylessigsäure $CH_3.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Angelikasäure und Tiglinsäure in CS_2 gelöst, verbinden sich direkt mit Brom zu derselben Säure $C_5H_8Br_2O_2$ (JAFFÉ, *A.* 135, 293; PAGENSTECHER, *A.* 195, 123).

Trikline Krystalle (aus CS_2); Schmelzp.: 86—86,5°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht in CS_2 und Alkohol. Geht durch Natriumamalgam in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (DEMARÇAY, *B.* 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen beim Kochen mit Wasser in Brommetall, CO_2 und C_4H_7Br (Siedep.: 86—88°) (JAFFÉ). Beim Kochen der freien Säure mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenher Tiglinsäure gebildet (PAGENSTECHER). Durch Silberlösung wird, schon in der Kälte, fast alles Brom als AgBr gefällt (SCHMIDT, *B.* 12, 255).

Das Kaliumsalz $K.C_5H_7Br_2O_2$ wird aus seiner alkoholischen Lösung, durch Aether, in Blättchen gefällt. Es ist in koncentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Dibrommethyläthylessigsäure) (JAFFÉ).

Aethylester $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_5H_7Br_2O_2.C_2H_5$. Siedet nicht unzersetzt bei 185° (JAFFÉ, *A.* 135, 298).

5. Bromcapronsäuren.

Bromcapronsäuren $C_6H_{11}BrO_2$. 1. α-Brom-Normalcapronsäure $CH_3.(CH_2)_3CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Capronsäure und Brom bei 140° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 78). — Flüssig. Siedep.: gegen 240°.

Aethylester $C_8H_{15}BrO_2 = C_6H_{10}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 205—210° (HELL, LUMPP, *B.* 17, 2218). Giebt mit KCN das Nitril der Butylmalonsäure $C_7H_{10}O_4$.

2. γ-Brom-Normalcapronsäure $C_2H_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Vermischen gleicher Volume Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr bald die Säure $C_6H_{11}BrO_2$ ölig ab (FITTIG, *A.* 200, 42). Aus Isohydrosorbinsäure und HBr (HJELT, *B.* 15, 618).

Schweres Oel von angenehmem Geruche. Wird bei — 18° nicht fest. Nicht destillirbar. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder durch Stehen mit Sodalösung in HBr, das Anhydrid der Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ und wenig Isohydrosorbinsäure(?). Auch durch alkoholisches oder wässeriges Ammoniak entsteht nur dieses Anhydrid und keine Amidosäure.

3. Isobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128).

Vierseitige Prismen. Schmelzp.: 85—86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether, CS_2. — $Ag.C_6H_{10}BrO_2$.

4. Bromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Bei längerem Stehen, in der Kälte, von Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$ mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, *A.* 200, 23).

Krystallmasse. Schmelzp.: 25°. Bleibt leicht flüssig. Wird von Natriumamalgam in Hydroäthylcrotonsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung, schon bei 0°, in CO_2, HBr und Amylen $C_2H_5.CH:CH.CH_3$. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf 100°, aber daneben tritt auch namhafte Zerlegung in HBr und Aethylcrotonsäure ein.

Dibromcapronsäuren $C_6H_{10}Br_2O_2$. 1. α-Säure $(CH_3)_2.CH.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom (WILLIAMS, *B.* 6, 1095).

Krystallisirt aus CS_2 in grofsen Krystallen; Schmelzp.: 99°. In kaltem Wasser unlöslich. Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser, rasch durch Alkalien, in HBr und das Anhydrid der Säure $C_6H_{10}O_3$ (GEISLER, *A.* 208, 47).

2. Isodibromcapronsäure. *Bildung.* Aus Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 314).

Zähe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure $C_6H_8O_2$. Verliert schon bei 50° Bromwasserstoff (FITTIG, *A.* 200, 46). Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam in Sorbinsäure(?), Oxyhydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_3$ (wahrscheinlich unter vorheriger Bildung von Bromhydrosorbinsäure), das Lakton $C_6H_{10}O_2$ und andere Körper (HJELT, *B.* 15, 619).

3. Aus Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, *A.* 200, 44).

Grofse Krystallle (aus CS_2). Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Soda wird Sorbinsäure regenerirt. Daneben entsteht ein Lakton, das bei der Oxydation Oxalsäure und Bernsteinsäure liefert (HJELT, *B.* 15, 620).

4. Isosorbinsäure verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 128).

Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation.

5. Dibromhydroäthylcrotonsäure. *Bildung.* Aus Aethylcrotonsäure und Brom (FITTIG, *A.* 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175).

Grofse Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 80,5°. Wird von Sodalösung, schon in der Kälte, gröfstentheils in CO_2, HBr und Bromamylen C_5H_9Br (Siedep.: 110—112°) gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° entsteht auch Bromamylen, daneben aber Hexerinsäure $C_6H_{12}O_4$ und etwas Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

6. Dibrommethylpropylessigsäure $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Methyläthylakrylsäure $C_6H_{10}O_2$ in CS_2 mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 77).

Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 97,6° (kor.). Sehr leicht löslich in Aether. Liefert mit Natriumamalgam Methyläthylakrylsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100°, in CO_2, HBr, Methyläthylakrylsäure, Dioxycapronsäure $C_6H_{12}O_4$, Methylpropylketon und Bromamylen C_5H_9Br (Siedep.: 110—115°).

Tetrabromcapronsäure $C_6H_8Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *Darstellung.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 Thln. CS_2 übergossen und allmählich 1,43 Thle. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden mit CS_2 gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (KACHEL, FITTIG, *A.* 168, 277).

Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht in Alkohol. Durch Natriumamalgam wird zunächst alles Brom entzogen: es entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. Wird von Wasser bei 100° nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (FITTIG, *A.* 200, 58). Beim Kochen der Säure mit Wasser und $BaCO_3$ entweicht Akroleïn (?). — Die Salze krystallisiren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie Tetrabromcapronsäure HBr u. s. w.

Salze: KACHEL, FITTIG. — $Na.C_6H_7Br_4O_2 + 2H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in koncentrirter Sodalösung (Gewinnung der Tetrabromcapronsäure aus den Mutterlaugen; charakteristisches Salz). — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Grofse, glänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

6. Bromönanthsäure $C_7H_{13}BrO_2 = CH_3.(CH_2)_4.CHBr.CO_2H$.

Bildung. Aus Oenanthsäure und Brom (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 83). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle Brom und Oenanthsäure auf 120—125°, wandelt die gebildete Säure in den Aethylester um und destillirt diesen mit Wasser. Hierbei entweicht erst unveränderter Oenanthsäureester und dann Bromönanthsäureester (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 625).

Flüssig; siedet nicht unzersetzt (HELMS, *B.* 8, 1168); Siedep.: 250° (CAHOURS). Aus Bromönanthsäureester und KCN entsteht der Ester der Pentylmalonsäure.

Aethylester $C_9H_{17}BrO_2 = C_7H_{12}BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen 225°; spec. Gew. = 1,211 bei 19,4° (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 625).

7. Bromnonylsäure $C_9H_{17}BrO_2 = C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Vol. Nonylensäure $C_9H_{16}O_2$ mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 83). — Dicke Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Soda, unter Abscheidung von C_8H_{16} (?).

8. Bromcaprinsäuren.

γ-Bromdecylsäure $C_{10}H_{19}BrO_2 = C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei

mehrstündigem Stehen von Decylensäure $C_6H_{13}.CH:CH_2.CH_2.CO_2H$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 92). — In Wasser untersinkendes Oel. Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in HBr und das Anhydrid der γ-Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$.

Dibromcaprinsäure $C_{10}H_{18}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Amydecylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und Brom (HALL, SCHOOP, *B.* 12, 194).

Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und noch vollständiger mit Alkalien; dabei tritt ein bromhaltiges Oel auf, aber keine Kohlensäure.

9. Tetrabrommyristinsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$.

Bildung. Durch Vereinigung von Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$ mit Brom (MASINO, *A.* 202, 176). — Wenig beständig. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HBr und Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$.

10. Brompalmitinsäuren.

Dibrompalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$. 1. Aus Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 24).

Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien oder Alkohol. Schmelzp.: 29°. Die Salze sind amorph. Beim Erwärmen mit alkohohischem Kali entsteht Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$, beim Erhitzen mit alkololischem Kali auf 170° Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien wird Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogäsäure $C_{16}H_{30}O_3$.

2. Aus Gaïdinsäure $C_{16}H_{30}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 39).

Krystallisirt; giebt mit alkoholischem Kali Palmitolsäure.

Tribrompalmitinsäure $C_{16}H_{29}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 27).

Gelblichweifse, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in die Säure $C_{16}H_{27}BrO_2$ über.

Tetrabrompalmitinsäure $C_{16}H_{28}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

11. Bromstearinsäuren.

Bromstearinsäure $C_{18}H_{35}BrO_2$. *Bildung.* Aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei 130—140° (OUDEMANS, *J.* 1863, 334).

Amorph; Schmelzp.: 41°; spec. Gew. = 1,0653 bei 20°. Die Säure zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit wässerigem Alkali. Das Silbersalz zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in AgBr und eine Säure $C_{18}H_{34}O_2$.

Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$. 1. Aus Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 42).

Schweres, gelbes Oel. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure, schon in der Kälte, in HBr und Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholischen Kalis auf 100° entsteht Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$. Mit Silberoxyd und Wasser gekocht, giebt Dibromstearinsäure Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ und Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

2. Aus Elaïdinsäure und Brom (BURG, *J.* 1864, 341; OVERBECK, *A.* 140, 61).

Krystallinisch; Schmelzp.: 27°. Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure über. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearolsäure. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

Tribromstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 59). — Oelig.

Tetrabromstearinsäure $C_{18}H_{32}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom an der Sonne (OVERBECK, *A.* 140, 56). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 70°.

12. Brombehensäuren.

Dibrombehensäuren $C_{22}H_{42}Br_2O_2$. 1. Aus Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 40; OTTO, *A.* 135, 226). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 42-43°. Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali entzieht, in der Kälte, 1 Mol. HBr unter Bildung von Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$; bei 150° entsteht Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ und Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ gebildet.

Salze: OTTO. — $Ba(C_{22}H_{41}Br_2O_2)_2$. Schmieriger Niederschlag. — $Pb.\bar{A}_2$. Pflasterartiger Niederschlag. Löst sich in viel heifsem, absolutem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab.

2. Aus Brassidinsäure und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 56).
Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 54°. Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Kochende alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei 210—220° wird Behenolsäure gebildet.

Tribrombehensäure $C_{22}H_{41}Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromerucasäure und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 50).
Schmelzp.: 31—32°. Durch alkoholisches Kali wird leicht 1 Mol. HBr abgespalten.

Tetrabrombehensäure $C_{22}H_{40}Br_4O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 45).
Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 77—78°. Geht durch Natriumamalgam langsam in Erucasäure (?) über.

c. Jodderivate.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ gewonnen werden. Man erhält sie: 1. durch Anlagerung von HJ an ungesättigte Säuren. $C_4H_6O_2 + HJ = C_4H_7JO_2$; 2. aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit HJ (oder PJ_3): $C_3H_5(OH)O_2 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$; 3. die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit KJ um in KBr und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben das Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 131, 223). $C_2H_3JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + J_2$. Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

1. Jodessigsäuren.

Monojodessigsäure $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$. *Bildung.* Durch Zerlegen des Jodessigsäureäthylesters mit koncentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125). Beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit $(C_2H_3O_2)_2JCl$ (S. 440) auf 100° (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484). $(C_2H_3O)_2O + (C_2H_3O)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$. — *Darstellung.* Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 484).
Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 82°, zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen.
Salze: PERKIN, DUPPA. — $Ba(C_2H_2JO_2)_2$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Vierseitige Prismen.

Methylester $C_3H_5JO_2 = C_2H_2JO_2.CH_3$. *Darstellung.* Siehe den Aethylester (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 14, 604). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 169—171° (i. D.). Wird von $CH_3.J$ nicht angegriffen. Zersetzt sich erst bei 320° in Essigsäuremethylester, Jod, Essigsäure, Kohle u. s. w.

Aethylester $C_4H_7JO_2 = C_2H_2JO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Bromessigester (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 125) oder Chloressigester (KEKULÉ), KJ und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen.
Siedep.: 178—180° (BUTLEROW, *B.* 5, 479). Setzt sich mit Aethyljodid bei 230° in Essigäther und Aethylenjodid um (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489; *B.* 14, 607). $C_2H_2JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4 + HJ = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4.J_2$. Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, der nur langsam in Thiodiglykolsäureester übergeht (LETTS, *J.* 1878, 685). I. $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ — und II. $S(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.J$.

Chloräthylester $C_4H_6ClJO_2 = C_2H_2JO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chloressigsäurechloräthylester und KJ (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,954.

Propylester $C_5H_9JO_2 = C_2H_2JO_2.C_3H_7$. Siedep.: 198—200° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

Dijodessigsäure $C_2H_2J_2O_2 = CHJ_2.CO_2H$. Dibromessigsäureäthylester setzt sich mit KJ und Alkohol in Dijodessigsäureäthylester $C_2HJ_2O_2.C_2H_5$ um (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 351). Dies ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Ammoniak rasch in Dijodacetamid $(C_2HJ_2O)NH_2$ umgewandelt wird. Dijodessigsäureäthylester wird, schon in der Kälte, durch Kalkmilch verseift.
Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle. — $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$. Blassgelbe Rhomboëder, in Wasser mäſsig löslich.

2. Jodpropionsäuren.

Jodpropionsäuren $C_3H_5JO_2$. 1. *α*-Säure $CH_3.CHJ.CO_2H$. *Bildung.* Aus Milchsäure und PJ_2 (WICHELHAUS, *A.* 144, 352).
Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

2. β-Säure $CH_2J.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ und PJ_2 (BEILSTEIN, *A.* 120, 226; 122, 366). Aus Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 130° (WISLICENUS, *A.* 166, 1). — *Darstellung.* 52 ccm wässeriger Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g PJ_2 in kleinen Antheilen versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, weniger heftige Reaktion hervorzurufen. Das Produkt wird mit Ligroïn oder CS_2 ausgeschüttelt (ERLENMEYER, *A.* 191, 284).

Glasglänzende Krystallblätter, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Aeufserst leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 82°. Silberlösung scheidet, schon in der Kälte, AgJ ab. HJ reducirt bei 180° zu Propionsäure, ebenso Natriumamalgam (MOLDENHAUER, *A.* 131, 328). Zerfällt beim Destilliren mit Bleioxyd in HJ und Akrylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und wenig Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$, neben Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ und Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5$, und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure $C_3H_4O_2$. Aus der wässerigen Lösung der Säure wird durch $AgNO_3$ sofort AgJ gefällt (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 225). Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber wird Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet.

Methylester $C_4H_7JO_2 = C_3H_4JO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 188°; spec. Gew. = 1,8408 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

Aethylester $C_5H_9JO_2 = C_3H_4JO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von β-Jodpropionsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 167). Das Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 25; WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 129) liefert ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Aethyljodid auftritt.

Siedep.: 200° (WICHELHAUS); 202° (WOLFF, *A.* 216, 128). Spec. Gew. = 1,707 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

3. Jodbuttersäuren.

Jodbuttersäuren $C_4H_7JO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CH_2.CHJ.CO_2H$. *Bildung.* α-Crotonsäure verbindet sich mit rauchender HJ bei 100°. Es entsteht vorwiegend α-Jodbuttersäure, neben wenig β-Säure (HEMILIAN, *A.* 174, 324). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Schmelzp.: 110° (FITTIG, *B.* 9, 1194).

Aethylester $C_6H_{11}JO_2 = C_4H_6JO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit KJ und Alkohol (HELL, *B.* 6, 29).

Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 190—192°.

2. β-Säure $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$ entsteht neben der α-Säure aus Crotonsäure und HJ (HEMILIAN). — Flüssig (FITTIG, *B.* 9, 1194).

3. Jodisobuttersäure $(CH_3)_2.CJ.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Methakrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, *A.* 188, 58).

Krystallisirt aus CS_2 in Tafeln, aus konc. HJ in grofsen Prismen. Schmelzp.: 36°. In Wasser schwer löslich.

4. Jodvaleriansäuren $C_5H_9JO_2$.

1. Hydrojodtiglinsäure $(CH_3.CH_2).CJ(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Tiglinsäure $C_5H_8O_2$ und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 115). Siehe auch Hydrojodangelikasäure. — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Tiglinsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96 und leitet in das Gemisch, bei 0°, Jodwasserstoffgas. Die nach einigen Stunden abgeschiedene Säure wird abgepresst und aus Aether oder kaltem Wasser umkrystallisirt (SCHMIDT, *A.* 208, 254).

Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heifsem. Schmelzp.: 86,5°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Methyläthylessigsäure über. Verliert beim Uebergiefsen mit Silbernitratlösung alles Jod als AgJ; gleichzeitig werden Tiglinsäure und CO_2 gebildet.

2. Hydrojodangelikasäure. *Bildung.* Angelikasäure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte, zu einer Säure $C_5H_9JO_2$, die in Prismen krysallisirt, bei 46° schmilzt und in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als Hydrojodtiglinsäure $C_5H_9JO_2$. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber ganz wie diese. Zerfällt beim Behandeln mit Wasser und Soda bei 0° in CO_2, HJ und Pseudobutylen $CH_3.CH:CH.CH_3$ (FITTIG, *A.* 216, 162). Neben Hydrodjodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. Behandelt man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, in der Wärme, so wird, neben der Säure $C_5H_9JO_2$ (Schmelzp.: 46°), eine erhebliche Menge Hydrojodtiglinsäure (Schmelzp.: 86,5°) gebildet (SCHMIDT, *A.* 208, 254).

3. β-Jodisovaleriansäure $(CH_3)_2.CJ.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von HJ in eine koncentrirte, wässerige Lösung von β-Oxyisovaleriansäure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 285; *Ж.* 13, 40). — Krystalle. Schmelzp.: 79—80°. Wird von Natriumamalgam in Isovaleriansäure übergeführt.

5. Jodnormalcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$.

Bildung. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit $1^1/_2$ Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure scheidet sich rasch die Säure $C_6H_{11}JO_2$ ab (FITTIG, *A.* 200, 44).

Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über. Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf Sorbinsäure $C_6H_8O_2$ zu entstehen.

6. Dibromjodstearinsäure $C_{18}H_{33}Br_2JO_2$.

Bildung. Aus Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$ und Brom (CLAUS, *B.* 9, 1917).

d. Nitrosoderivate.

Die Nitrosoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen aus den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit Hydroxylamin. Da die freien Ketonsäuren nicht immer sehr beständig sind, so benutzt man bei diesen Reaktionen meist deren Ester. Lässt man auf diese Ester salpetrige Säure einwirken, so erfolgt Abspaltung des Säureradikals R.CO und Bildung eines kohlenstoffärmeren Esters. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + CH_2(NO).CO_2.C_2H_5$ (oder $OH.N:CH.CO_2.C_2H_5$).

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketonsäureester, in der Kälte, resultirt ein Nitrososäureester von gleichem Kohlenstoffgehalt wie die Ketonsäure.

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.OH = CH_3.CH(NO).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$
$$CH_3.CO.CO_2Na + NH_3O = CH_3.CH(NO).CO_2Na + H_2O.$$

Die Reaktion mit Hydroxylamin gelingt auch bei den alkylirten Ketonsäuren:

$$CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3O = CH_3.C(NOH).C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Diese Reaktion zeigt deutlich, dass man es im vorliegenden Falle nicht (oder wenigstens nicht immer) mit ächten Nitrosoderivaten zu thun hat, d. h. solchen, in welchen die Gruppe NO ein Atom Wasserstoff ersetzt, sondern dass diese Säure als Isonitrososäuren aufzufassen sind, in welchen zwei Atome Wasserstoff der Stammsubstanz durch N.OH ersetzt sind. Hierfür spricht auch der Umstand, dass die Ester der Nitrososäuren sich wie Säuren verhalten. Damit würde auch erklärt sein, warum salpetrige Säure den Chloracetessigester zerlegt, nicht aber den Dichloracetessigester.

$$CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + OH.N:CCl.CO_2.C_2H_5.$$

Aus Dichloracetessigester müsste eben ein ächtes Nitrosoderivat entstehen.

$$CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CH_3.CO_2H + NO.CCl_2.CO_2.C_2H_5.$$

Es fehlt aber an Wasserstoff, um einen Körper mit OH.N= zu bilden.

Die Nitrososäuren sind fest, nicht flüchtig und lösen sich mehr oder weniger leicht in Wasser. Die α-Nitrososäuren gehen durch Behandeln mit Sn + HCl in α-Amidosäuren über. $CH_3.C(N.OH).CO_2H + H_4 = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. — Die γ-Nitrosovaleriansäure regenerirt hierbei aber Lävulinsäure. $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H + H_2 = NH_3 + CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. Dieselbe γ-Nitrosovaleriansäure spaltet, beim Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab.

1. Nitrosoessigsäure (Oximidoessigsäure) $C_2H_3NO_3 = OH.N:CH.CO_2H$ (?).

Aethylester $C_4H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in stark gekühlten Acetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 48). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = C_2H_2NO_3.C_2H_5 + CH_3.CO_2H$. Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt das gefällte Oel in Aether auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser.

Gelbliches Oel. Nicht unzersetzt flüchtig, weder im Vakuum noch mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure, NH_3O und C_2H_5Cl zerlegt. Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte, allmählich Zersetzung nach der Gleichung: $C_2H_2NO_3.C_2H_5 = CO_2 + C_2H_5.OH + CNH$. Wird durch Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zn + HCl, Zinkstaub und Essigsäure) nicht in Amidoessigsäure umgewandelt. Reagirt sauer; verbindet sich mit Basen.

$NH_3.C_4H_7NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man vermischt eine alkoholische Lösung des Esters mit alkoholischem Ammoniak. — Feine, seideglänzende Nädelchen. Unlöslich in Aether, etwas löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Na.C_4H_6NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Natriumalkoholat bereitet. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Aether und Benzol, etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Chlornitrosoessigsäure (Chloroximidoessigsäure) $C_2H_2ClNO_3 = OH.N:CCl.CO_2H$ (?). **Aethylester** $C_4H_6ClNO_3 = C_2HClNO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Chloracetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 50).

Glänzende Säulchen (aus Aether). Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $C_2HClNO_3.C_2H_5 + 3H_2O = NH_3O.HCl + C_2H_5.OH + C_2H_2O_4$. Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung fällt NH_4Cl aus.

2. α-Nitrosopropionsäure $C_3H_5NO_3 = CH_3.C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei dreitägigem Stehen von α-Nitrosopropionsäureester mit überschüssigem Kali, in der Kälte (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit $AgNO_3$ gefällt (GUTKNECHT, *B.* 13, 1117). Beim Versetzen einer Lösung von Brenztraubensaurem Natrium mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1527). $C_3H_4O_3 + NH_3O = C_3H_5NO_3 + H_2O$. — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei 177° unter heftiger Gasentwickelung. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlensaure Salze. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrolsäure $CH_3.CH(NO)(NO_2)$ oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. — $K.C_3H_4NO_3 + H_2O$. Blätter (G.). Hinterlässt bei 110° fast reine Potasche. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 110°). Blaugrüne Krusten (G.). — $Ag.\bar{A}$. Weifses, in Wasser unlösliches Pulver.

Aethylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 693). $C_2H_3O.C(NO)(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_3O.OH + CH_3.CH(NO).CO_2.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thln. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird stark mit Wasser verdünnt, $5\frac{1}{2}$ Thle. Kaliumnitrit (55 procentiges) in wässeriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit jetzt zwei bis drei Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus.

Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 94°; siedet unter geringer Zersetzung bei 233° (kor.). Giebt mit Phenol und koncentrirter H_2SO_4 keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht α-Nitrosopropionsäure.

3. Nitrosobuttersäuren $C_4H_7NO_3$. 1. α-Säure $CH_3.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Eine Lösung von 1,2 g NaOH in 3 ccm H_2O und 50 ccm Alkohol versetzt man mit 5 g Aethylacetessigsäureäthylester, fügt 5 g $NaNO_2$ gelöst in 50 ccm H_2O hinzu, säuert mit NHO_3 an, macht dann mit NaOH stark alkalisch und lässt zwei bis drei Tage stehen. Dann neutralisirt man genau mit NHO_3, fällt mit $AgNO_3$, entzieht dem Niederschlage Silbernitrit, durch Waschen mit Wasser, und zerlegt dann das Salz durch HCl (WLEÜGEL, *B.* 15, 1057). — Zweigartig verwachsene, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag; unlöslich in Wasser.

2. β-Säure $CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei kurzem Stehen einer alkoholischen Lösung von Acetessigester mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (WESTENBERGER, *B.* 16, 2996). Man zieht den gebildeten Ester durch Aether aus und zerlegt denselben durch mehrtägiges Zusammenstehen mit wässeriger Kalilauge.

Stäbchenförmige Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. Oel. Nicht unzersetzt destillirbar (WESTENBERGER, *B.* 16, 2996).

αβ-Dinitrosobuttersäure $C_4H_6N_2O_4 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, neben dem Anhydrid $C_8H_{10}N_4O_7$, bei kurzem Stehen einer

Lösung von reinem Isonitrosoacetessigester mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin (CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 821). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit $BaCO_3$ und viel Wasser, in der Kälte, wodurch das Anhydrid gebunden wird. Durch Aether wird nun blos der Diisonitrobuttersäureester ausgezogen. Man verseift ihn durch zweitägiges Stehenlassen mit koncentrirter Natronlauge. Dann wird der unverseifte Ester durch Aether entfernt, die Flüssigkeit mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt.

Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn, sehr wenig in $CHCl_3$.

$Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Amorph. Löslich in Wasser. Fängt bei 115° an sich zu zersetzen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser aber nicht mit Alkohol.

Aethylester $C_6H_{10}N_2O_4 = C_4H_5N_2O_4.C_2H_5$. Kurze Nadeln (aus Aether). Färbt sich bei 115° röthlich und schmilzt bei 140° unter Gasentwickelung. Löst sich in Alkalien ohne Färbung auf (C., K.). Sehr schwer löslich in Soda. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verseift.

Anhydrid $C_8H_{10}N_4O_7$. *Bildung.* Siehe die Säure (CERESOLE, KÖCKERT, *B.* 17, 823). Die Lösung des Baryumsalzes des Anhydrides wird mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Blättchen (aus Aether). Färbt sich bei 115° röthlich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 132—133°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Explodirt bei starkem Erhitzen.

$Ba.C_8H_8N_4O_7 + {}^1/_2 H_2O$. Amorphe, ziegelrothe Masse. Löslich, mit rother Farbe, in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag_2.C_8H_8N_4O_7$. Amorphes, rothbraunes Pulver, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

4. Nitrosovaleriansäuren $C_5H_9NO_3$.

1. α-Säure $CH_3.CH_2.CH_2.C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei fünf- bis siebentägigem Stehen von Propylacetessigester mit alkoholischem Natron und Natriumnitrit (A. FÜRTH, *B.* 16, 2180). Man schüttelt mit Aether aus, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die jetzt in den Aether übergegangene Isonitrosovaleriansäure lässt man auf flachen Schalen krystallisiren, presst sie ab und krystallisirt sie aus Ligroïn um.

Nadeln. Schmilzt bei 143—144,5° unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in Wasser und Ligroïn. Liefert mit Sn + HCl α-Amidovaleriansäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (getrocknet). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

2. γ-Säure $CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$-tägigem Stehen einer Lösung von lävulinsaurem Natrium mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung (AD. MÜLLER, *B.* 16, 1618). Man schüttelt die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, presst den Rückstand ab und krystallisirt ihn aus Aether um.

Krystalle. Schmelzp.: 95—96°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Beim Kochen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten. Regenerirt, beim Behandeln mit Sn + HCl, Lävulinsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ bereitet.

Aethylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_8NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz mit C_2H_5J (MÜLLER, *B.* 16, 1619). — Nicht destillirbares Oel von angenehmem Geruche.

3. Nitrosomethyläthylessigsäure $CH_3.C(N.OH).CH(CH_3).CO_2H$.

Aethylester $C_7H_{13}NO_3 = C_5H_8NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

5. Nitrosotriäthylessigsäure $C_6H_{11}NO_3 = CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).CO_2H$.

Aethylester $C_8H_{15}NO_3 = C_6H_{10}NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

6. Nitrosodiäthylessigsäure $C_8H_{15}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{10}H_{19}NO_3 = C_8H_{14}NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diäthylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

e. Nitroderivate.

Eine direkte Nitrirung der Fettsäuren soll nur bei den höheren Homologen (Isovaleriansäure, Stearinsäure) möglich sein. Nach neueren Versuchen von LEWKOWITSCH

(*J. pr.* [2] 20, 161) entstehen aber bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Capron- und Stearinsäure keine Nitroderivate. Nitrosäuren erhält man nur aus gewissen halogensubstituirten Fettsäuren mit Silbernitrit und bei einigen (komplicirten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe Dinitrocapronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten Nitrokörper sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbüre $C_nH_{2n}(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

1. Nitroessigsäure $C_2H_3NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2H$.

Existirt nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloressigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure: $CH_2Cl.CO_2K + KNO_2 = CH_2(NO_2).CO_2H + KCl$ und $CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2)$ (Nitromethan) $+ CO_2$.

Nitroessigsäureäthylester $C_4H_7NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigester und Silbernitrit (FORCRAND, *Bl.* 31, 536). — *Darstellung.* Das Gemenge von $AgNO_2 + C_2H_2BrO_2.C_2H_5$ wird $^1/_2$ Stunde lang auf 120° erhitzt (STEINER, *B.* 15, 1605). Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 151—152°. Spec. Gew. = 1,133 bei 0°. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in CO_2, NO und Oxalsäurediäthylester. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Amidoessigsäure über.

2. β-Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4 = CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schütteln einer abgekühlten, wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroïn. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in β-Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester $C_5H_9NO_4 = C_3H_4NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—165°.

Tribromdinitropropionsäure $C_3HBr_3N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin mit Salpetersäure (BENEDIKT, *A.* 184, 255). — *Darstellung.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) übergossen. Nach zwölf Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blätterige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich; in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, sehr schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und N_2O (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

3. Nitroisovaleriansäure $C_5H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Capron mit koncentrirter Salpetersäure (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 262; SCHMIDT, *B.* 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure mit koncentrirter Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374; BREDT, *B.* 15, 2319). — Monokline Tafeln, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. Wird von Sn + HCl zu β-Amidoisovaleriansäure reducirt.

Salze: DESSAIGNES. — $C_5H_8AgNO_4$. Leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystallisirt. — Das Bleisalz krystallisirt in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

4. Nitrocapronsäuren.

Nitrocapronsäure $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$ (?). *Bildung.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapronsäure mit Natriumamalgam (KULLHEM, *A.* 167, 45). $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$.

Vierseitige Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 111,5° (KACHLER, *A.* 191, 159). Schmelzp.: 115—116° (KULLHEM). Verflüchtigt sich schon unter 100°. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{11}NO_4 + H_2 = C_5H_{10}O + CO_2 + NH_3O$. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit KNO_2 und dann mit verdünnter H_2SO_4, so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitrocapronsäure.) — $Na.C_6H_{10}NO_4 + 3H_2O$. Lange Prismen. — $Ba(C_6H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Ba.C_6H_9NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser. — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über 120° oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es wird beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr, auf 90° nur langsam zersetzt (KACHLER). — $Ag.C_6H_{10}NO_4$. Lange Nadeln.

Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_2.C(CO_2H).C(NO_2)_2.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure (KULLHEM, *A.* 163, 231; KACHLER,

A. 191, 144 u. 155). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird 6—10 Tage lang mit koncentrirter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Weingeist); wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol. Verflüchtigt sich bei 140°; schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Das Ammoniaksalz giebt mit Kupferacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure). Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocapronsäure (und Ammoniak). Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon, NH_3, CO_2 und Hydroxylamin. $C_6H_{10}N_2O_6 + 10H = C_5H_{10}O + NH_3 + CO_2 + NH_3O + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2), im Rohr, auf 90° entstehen Mononitroheptylsäure, Methylisopropylketon, CO_2 und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. Brom ist selbst bei 150° ohne Wirkung.

$NH_4.C_6H_9N_2O_6$. Monokline Krystalle. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Schiefe rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen (KULLHEM); krystallisirt im Exsiccator mit $3H_2O$ (KACHLER). — $Ag.\bar{A}$. Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser.

5. **Nitrocaprylsäure** $C_8H_{15}NO_4 = C_7H_{14}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocosöles mit 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 289). — Röthlichgelbes Oel; spec. Gew. = 1,093 bei 18°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und koncentrirter Salpetersäure. — $Ag.C_8H_{14}NO_4$. Gelblich-graue Masse.

Aethylester $C_{10}H_{19}NO_4 = C_8H_{14}NO_4.C_2H_5$. Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,031 bei 18° (WIRZ, *A.* 104, 290).

6. **Nitrocaprinsäure** $C_{10}H_{19}NO_4 = C_9H_{18}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Neben Nitrocaprylsäure, bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöles mit Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 291).

7. **Nitrostearinsäure** $C_{16}H_{31}NO_4 = C_{15}H_{30}(NO_2).CO_2H$.

Bildung. Beim Nitriren von Stearinsäure (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 449). — *Darstellung.* Feingepulverte Stearinsäure wird in einen grofsen Ueberschuss von kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure (1 Thl. rauchende HNO_3, 2 Thle. H_2SO_4 von 66° B.) eingetragen. Nach 12 Stunden wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Nach LEWKOWITSCH (*J. pr.* [2] 20, 161) entsteht bei dieser Reaktion keine Nitrostearinsäure, sondern Oxalsäure und Korksäure (?).

8. **Nitroarachinsäure** $C_{20}H_{39}(NO_2)O_2$.

Bildung. Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter- und Schwefelsäure (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen:

1. Bei der Zersetzung der β- (und auch einiger α-) substituirten Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.

$$CH_2J.CH_2.CO_2H + 2KOH = CH_2:CH.CO_2K + KJ + 2H_2O.$$
$$(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2H + 2KOH = (CH_3)_2.C:CH.CO_2K + KBr + 2H_2O.$$

Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil der monosubstituirten Fettsäuren in Haloïdwasserstoff und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Trichlorbuttersäure und Trichlorisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ verlieren, beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser oder mit Zinkstaub und Salzsäure, direkt Chlor und gehen in Säuren $C_4H_5ClO_2$ über. Zwei- und mehrfachsubstituirte Säuren $C_nH_{2n}O_2$ gehen, durch Alkalien, in substituirte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ über, auch wenn sie das Haloïd an der α-Stelle enthalten. $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H = CH_3.CH:CBr.CO_2H + HBr$.

2. Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus den β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3 = C_nH_{2n-1}(OH)O_2$. $C_4H_8O_3 = C_4H_6O_2 + H_2O$.

Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure.

$$CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H\ (\beta\text{-Oxybuttersäure}) = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O.$$

3. Die Ester tertiärer Hydroxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, d. h. solcher, in denen das Hydroxyl an einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatome haftet, liefern beim Behandeln mit PCl_3 Ester der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

$$(CH_3)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

$$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_3)_2.C:CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Das Hydroxyl tritt mit einem benachbart gelagerten Wasserstoffatome als H_2O aus. Es wird hierbei der Wasserstoff demjenigen Kohlenstoffatome entzogen, welcher am wenigsten Wasserstoff gebunden hält. Im zweiten Beispiel wird also Wasserstoff (rechts) aus der Gruppe $CH_2.CO_2.C_2H_5$ und nicht vom Methyl (links) genommen.

4. Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Alkoholen, $C_nH_{2n}O$, ganz wie die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ aus den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ hervorgehen, also:
a. durch Oxydation der (primären) Alkohole:

$$CH_2:CH.CH_2.OH + O_2 = CH_2:CH.CO_2H + H_2O.$$

b. Durch Zerlegung der Cyanwasserstoffäther dieser Alkohole durch Alkali:

$$CH_2:CH.CH_2.CN + 2H_2O = CH_2:CH.CH_2.CO_2H + NH_3.$$

5. Aus den ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$, durch Behandeln mit Natriumamalgam. Ebenso nehmen jene Säuren direkt Brom auf und liefern Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

6. Durch Erhitzen alkylirter Malonsäuren (mit ungesättigten Alkylen). $C_3H_5.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_3H_5.CH_2.CO_2H$ (Allylessigsäure). Oder, was auf dasselbe herauskommt, beim Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyd und Essigsäure auf 100°. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$. Ebenso zerfällt die Aethylenmalonsäure bei 210° in CO_2 und Aethylenessigsäure. $C_2H_4.C(CO_2H)_2 = C_2H_4.CH.CO_2H + CO_2$.

7. Aus den Estern der Acetessigsäure und deren Homologen entstehen durch PCl_5 Chloride der gechlorten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Wasser zerlegt jene Chloride in HCl und Säuren $C_nH_{2n-3}ClO_2$. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3.CCl:CH.CO.Cl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl + HCl = CH_2:CCl.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl + HCl$.
Durch Erhitzen der α-Ketonsäuren $R.CO.CH_2.CO_2H$ mit den Salzen und Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (HOMOLKA, *B.* 18, 987). $CH_3.CO.CO_2H + CH_3.CO_2.Na = CH_3.CH:CH.CO_2.Na + CO_2 + H_2O$.

8. Allylacetessigester liefert, bei der Einwirkung von Kalilauge, Allylessigsäure. $CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + C_3H_5.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$.

9. Zwei isomere Brombrenzweinsäuren zerfallen, beim Kochen, mit Alkalien unter Bildung von Methakrylsäure. $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + HBr + CO_2$.

10. Die Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ gehen, durch Behandeln mit Silberoxyd, in die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ über. Durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit Natriumacetat und Eisessig auf 180° entstehen ebenfalls Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. Es verbindet sich hierbei das Natriumacetat mit dem Aldehyd, unter Wasseraustritt. $C_5H_{10}O + C_2H_3O_2.Na = C_7H_{11}O_2.Na + H_2O$.
Die höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O$ (von $C_{15}H_{28}O_2$ an) finden sich, ganz wie die höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen und thierischen Ursprungs.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ viel Analoges mit den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$. Die niederen Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ sind unzersetzt flüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht erhebt sich der Siedepunkt, und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Gleichzeitig vermindert sich das specifische Gewicht.
Die kohlenstoffreichen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind nicht unzersetzt flüchtig und in Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden letzten Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ durch wenig salpetrige Säure in isomere, krystallisirte Säuren übergeführt werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether. (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.)
Die ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ verbinden sich direkt mit Chlor oder Brom. Wasserstoff (durch Wasser und Natriumamalgam entwickelt) wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. Dagegen gelingt es meist Haloïdsäuren (besonders HBr und HJ) an sie anzulagern, wenn man überschüssige und höchst koncentrirte Haloïdsäuren anwendet. Durch starkes Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure kann in vielen

Fällen eine Reduktion der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ bis zu einer Säure $C_nH_{2n}O_2$ bewirkt werden. So wird z. B. Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ von Natriumamalgam nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ auf 230° entsteht aber Stearinsäure: $C_{18}H_{34}O_2 + 2HJ = C_{18}H_{35}JO_2 + HJ = C_{18}H_{36}O_2 + J_2$.

Oxydationsmittel (am besten verdünnte Salpetersäure) bewirken eine Sprengung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome und erzeugen dadurch häufig zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$:

$$CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H + O_4 = CH_2O_2 + CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H.$$

Dieselbe Sprengung des Moleküls erfolgt durch Schmelzen mit Kali. Man erhält hierbei aber stets zwei Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Die eine von diesen Säuren ist in sehr vielen Fällen (bei Akrylsäure, Crotonsäure, Angelikasäure, Oelsäure, Undecylensäure, Erukasäure u. a.) Essigsäure.

$$CH_3.CH_2.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH.CH_3}{\diagdown CO_2H} + 2KOH = CH_3.CH_2.CH_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Bei den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ kommen ziemlich häufig Umlagerungen vor. So wandelt sich β-Crotonsäure, bei längerem Sieden, in α-Crotonsäure um, ebenso die Angelikasäure in Tiglinsäure. Die Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ geht durch Kochen in das isomere Anhydrid $C_6H_{10}O_2$ der Oxyisocapronsäure $C_6H_{12}O_3$ über. Diese Umwandlung erfolgt bei allen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ von der Konstitution $R.CH:CH_2.CH_2.CO_2H$ sehr leicht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Hierher gehört auch das Verhalten der höheren Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ gegen salpetrige Säure (siehe oben).

Aetherifikation der ungesättigten Säuren siehe S. 373.

1. Akrylsäure $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$.

Bildung. Bei der Oxydation von Akroleïn an der Luft oder besser durch Silberoxyd (REDTENBACHER, *A.* 47, 125). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Platinschwarz oder Chromsäuregemisch (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 291). Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von milchsaurem Kalk (CLAUS, *A.* 136, 288). Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, *A.* 114, 204). Bei der Destillation von hydrakrylsauren Salzen (BEILSTEIN, *A.* 122, 372). Aus β-Jodpropionsäure und alkoholischem Kali (SCHNEIDER, ERLENMEYER, *B.* 3, 339). Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241). Aus Allylendichlorid $C_3H_4Cl_2$ (aus Butyrchloral) und Wasser bei 180° (?) (PINNER, *B.* 7, 66). — *Darstellung.* Akroleïn, im dreifachen Volumen Wasser gelöst, wird allmählich auf in Wasser vertheiltes Silberoxyd gegossen. Hierbei sind die Gefäfse vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit Na_2CO_3 bis zu alkalischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, 123). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Bleisalzes, bei 170°, mit trocknem Schwefelwasserstoff. — β-Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten Menge PbO innig gemischt, das Gemenge mit etwas PbO überschichtet und über freiem Feuer destillirt (WISLICENUS, *A.* 166, 2). — Man behandelt eine Lösung von 1 Thl. $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure in 4 Thln. Wasser mit Zn und H_2SO_4, destillirt die gebildete Akrylsäure mit Wasserdämpfen ab und sättigt das Destillat mit PbO (MELIKOW, *Ж.* 13, 156).

Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei + 7 bis 8°; Siedep.: 140° (LINNEMANN, *A.* 171, 294). Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam und ebenso beim Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 376). Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure, mit HJ bei 130° zu β-Jodpropionsäure. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht β-Chlorpropionsäureester. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu α- und β-Chlormilchsäure. Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Natronlauge auf 100° entsteht hydrakrylsaures Natrium $Na.C_3H_5O_3$.

Salze: CLAUS; CASPARY, TOLLENS. — $Na.C_3H_3O_2$. Mikroskopische Nadeln; 100 Thle. kalter Alkohol (von 99%) lösen 0,7 Thl. Salz (ZOTTA, *A.* 192, 105). Leicht löslich in 80-procentigem Alkohol. Schmilzt über 250° unter Zersetzung (LINNEMANN). — $K.\bar{A}$. Sehr zerfliefslich (CL.). — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln (C., T.). — $Sr.\bar{A}_2$. Sehr lösliche, kleine, rhombische Tafeln (C., T.). — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Schüppchen (CL.). — $Pb.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln (charakteristisch); löslich in Alkohol. Verliert beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser etwas Säure unter Bildung von schwer oder unlöslichen Salzen. — $Ag.\bar{A}$. Wird durch Fällen als käsiger Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

Methylester $C_4H_6O_2 = C_3H_3O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureester mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 247). — Siedep.: 80,3° (kor.); spec. Gew. = 0,97388 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 13589 . t + 0,0_5 13342 . t^2 + 0,0_7 31235 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 79). Siedep.: 85°; spec. Gew. = 0,977 bei 0°; = 0,961 bei 19,2° (KAHLBAUM, *B.* 13, 2349). Riecht durchdringend, zu Thränen reizend. Wandelt sich bei andauerndem Erwärmen oder bei mehrstündigem Stehen an der Sonne in eine polymere Modifikation um, die gallertartig und durchsichtig ist, nicht unzersetzt schmelzbar und fast geruchlos ist. Sie löst sich nicht in Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether und quillt in kochendem Eisessig oder Benzol nur etwas auf, ohne sich zu lösen. Spec. Gew. = 1,2223 bei 15,6°. Destillirt man die feste Modifikation bei 115 mm Druck, so geht eine flüssige Modifikation über, die bei 190° bei 100 mm siedet, schwach aromatisch riecht, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Spec. Gew. = 1,140 bei 0°, 1,125 bei 18°. Der Brechungsindex dieser flüssigen Modifikation ist gröfser wie jener des normalen Esters, aber kleiner als jener der festen Modifikation (K.).

Aethylester $C_5H_8O_2 = C_3H_3O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methylester. — Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 0,9252 bei 0°; = 0,9136 bei 15° (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 248). Siedep.: 98,5° (kor.); spec. Gew. = 0,93928 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 12414 . t + 0,0_6 77929 . t^2 + 0,0_7 1671 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 80).

Normalpropylester $C_6H_{10}O_2 = C_3H_3O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 122,9° (kor.); spec. Gew. = 0,91996 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 11584 . t + 0,0_5 1186 . t^2 + 0,0_8 65399 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 81).

Allylester $C_6H_8O_2 = C_3H_3O_2.C_3H_5$. Siedep.: 119—124° (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 250).

Chlorakrylsäuren $C_3H_3ClO_2$. 1. α-Säure $CH_2:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ mit Baryt (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 168) oder mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499). Bei vier- bis fünfstündigem Erwärmen von 20 g α-Dichlorpropionsäure $CH_3.CCl_2.CO_2H$ mit der Lösung von 24 g KOH in 200 ccm absoluten Alkohols (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 242). Man sättigt die Lösung mit CO_2, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus absol. Alkohol um. Das Kaliumsalz löst man in verd. Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 100° zu $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Salze: OTTO, BECKURTS. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 60—70°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen oder Warzen. Schwieriger löslich als das Kaliumsalz. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

2. β-Säure $CHCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Trichlormilchsäureester geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in β-Chlorakrylsäureester über (PINNER, *A.* 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chloralid mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 28). Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit konc. HCl (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702).

Blätter. Schmelzp.: 84—85° (WALLACH). Nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Das Baryumsalz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach WALLACH (*A.* 203, 94) bleibt β-Chlorakrylsäure beim Erhitzen mit Baryt auf 130° unzersetzt. — $Ag.C_3H_2ClO_2$. Nadeln (WALLACH).

Aethylester $C_5H_7ClO_2 = C_3H_2ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 146° (PINNER, *A.* 179, 88); 143—145° (WALLACH, *A.* 193, 30).

Dichlorakrylsäuren $C_3H_2Cl_2O_2$. 1. $\alpha\beta$-Säure $CHCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von kalten, wässerigen Alkalien auf Mucochlorsäure (BENNETT, HILL, *Am.* 3, 168). $C_4H_2Cl_2O_3 + H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Erhitzen von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid (aus Pyrokoll und PCl_5) mit Wasser auf 130° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2392). $C_{10}Cl_6N_2O_2.Cl_8 + 10H_2O = 2C_3H_2Cl_2O_2 + 10HCl + 2NH_3 + 4CO_2$. Beim Erhitzen von Dichlormalonsäureimid mit Wasser auf 125° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2397). $C_4Cl_2O_2.NH + 2H_2O = C_3H_2Cl_2O_2 + CO_2 + NH_3$.

Kleine monokline Prismen (HILL, *Am.* 4, 174). Schmelzp.: 85—86°. Verflüchtigt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ sehr leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Benzol. Verbindet sich nur mit freiem (nicht mit in $CHCl_3$ gelöstem) Brom. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Chloracetylen C_2HCl und Malonsäure $C_3H_4O_4$.

$K.C_3HCl_2O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18—18,5° 6,23 Thln. wasserfreies Salz (B. H.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr feine, lange Nadeln. Unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

2. β_2-Säure $CCl_2:CH.CO_2H$. Entsteht, neben β-Monochlorakrylsäure, bei der Reduktion

von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WALLACH, *A.* 193, 20). Man erhält eine gröfsere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles angewandte Chloralid zersetzt (WALLACH, *A.* 203, 84). Man destillirt den Alkohol und die Aetherarten ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit konc. HCl und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem sich Krystalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich zuerst β_2-Dichlorakrylsäure ab.

Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76—77°. Ueber den Schmelzpunkt (bis 120°) erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser Schmelzpunkt wieder auf 76—77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. Beim Erhitzen des Aethylesters der Säure mit Ag_2O auf 125° und Verseifen des Rückstandes mit Aetzkalk entsteht Malonsäure. Die Säure und ihre Ester nehmen direkt kein Brom auf. Die Säure wird von Wasser bei 150—200° nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in Chloracetylen C_2HCl, HCl und CO_2, offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropiolsäure C_3HClO_2.

Salze: WALLACH, *A.* 193, 23. — $K.C_3HCl_2O_2$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln (W., *A.* 203, 85). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Aethylester $C_5H_6Cl_2O_2 = C_3HCl_2O_2.C_2H_5$. Siedep.: 173—175° (WALLACH, *A.* 193, 22). Wird durch Schütteln mit Kalkhydrat leicht verseift.

Chlorid $C_3HCl_3O = C_3HCl_2O.Cl$. Siedet über 145° (WALLACH, *A.* 193, 25).

Bromakrylsäuren $C_3H_3BrO_2$. 1. α-Säure $CH_2{:}CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von (1 Mol.) α_2-Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 333). Aus $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure (die weit leichter als α_2-Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali (WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 340). — *Darstellung.* 23 g käufliches (87 procentiges) KHO werden in 200 g Alkohol (90%) gelöst, die Lösung vom Bodensatze abgegossen und 40 g $\alpha\beta$-$C_3H_4Br_2O_2$ zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim Erkalten krystallisirt $K.C_3H_2BrO_2$, das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. Ist die Einwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure eine zu heftige, so erhält man statt β-Akrylsäure eine Gallerte von α-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in konc. NH_3 und wird daraus durch HCl nicht gefällt (W., T., *A.* 171, 357).

Grofse, monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 690). Schmelzp.: 69—70°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zersetzt sich beim Destilliren. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen über Schwefelsäure, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht β-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$, eine poröse Masse, die sich in konc. NH_3 löst und daraus durch Säuren in Flocken gefällt wird (W., T., *A.* 171, 357). Verbindet sich mit rauchendem HBr bei 100° zu β_2-Dibrompropionsäure.

Salze: WAGNER, TOLLENS. — $NH_4.C_3H_2BrO_2$. Blättchen. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Warzen. — $K.\bar{A}$. Trimetrische, dünne Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 690), löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seidenglänzende Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln, in Alkohol und heifsem Wasser, leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_5H_7BrO_2 = C_3H_2BrO_2.C_2H_5$. Siedep.: 155—158,5° (WAGNER, TOLLENS, *A.* 171, 350). Geht beim Erwärmen, unter Abgabe von C_2H_5Br, in γ-Akrylcolloïd $(C_3H_4O_3)_x$ über, ein amorpher Körper, der sich nicht in NH_3 auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in Wasser unlöslichen, Masse aufschwillt.

2. β-Säure $CHBr{:}CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 55).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 115—116°.

Dieselbe (?) Bromakrylsäure entsteht beim Versetzen einer wässerigen Propargylsäurelösung $C_3H_2O_2$ mit HBr (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702). — Nadeln. Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$\alpha\beta$-Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2 = CHBr{:}CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ in mit Wasser angerührtes Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1673). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und HBr (HILL, *B.* 12, 660). Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (PETRI, *A.* 195, 70). $C_4H_3Br_3O_4 = CO_2 + HBr + C_3H_2Br_2O_2$. Durch Kochen von Tribrompropionsäure (Schmelzp.: 95°) mit 2 Mol. alkoholischen Kalis (MAUTHNER,

SUIDA. *M.* 2, 104); oder beim Stehenlassen dieser Säure mit 1 Mol. Barythydrat (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1676). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit Brom (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703).

Kleine rhombische Säulen. Schmelzp.: 85—86°; siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243—250° (P.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. Säure (P.); bei 18° 4,92 Thle. (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1677). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, schwer in Benzol, CS_2, Ligroïn. Verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser in CO_2 Bromacetylen und Malonsäure. $C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + CO_2 + HBr$. — $C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird etwas Dibromäthylen CBr_2:CH_2 gebildet (M., S.). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Tribrompropionsäure (Schmelzp.: 118°.)

Salze: HILL, *Am.* 3, 111, 172. — $K.C_3HBr_2O_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Tafeln. — Das saure Kaliumsalz krystallisirt sehr gut (HILL, ANDREWS, *B.* 14, 1678). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Nadeln; in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich (PETRI). Hält $3H_2O$ (HILL, ANDREWS). — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Hält (aus Wasser krystallisirt) $2^1/_2H_2O$ (P.). Die bei 20° gesättigte wässerige Lösung hält 5,74 % wasserfreies Salz. Hält $1H_2O$; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 5,9 Thle. wasserfreies Salz (HILL, ANDREWS). Krystallisirt mit $2H_2O$; in 100 Thln. der wässerigen Lösung sind bei 20° 11,22 Thle. wasserfreies Salz enthalten (H.). — $Pb.\bar{A}_2$. Breite, rhombische Krystallblätter; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Hält $1H_2O$ (HILL, ANDREWS). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser unzersetzt in langen Nadeln.

Aethylester $C_5H_6Br_2O_2 = C_3HBr_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und koncentrirter Schwefelsäure (PETRI, *A.* 195, 72). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 212—214° (i. D.).

Tribromakrylsäure $C_3HBr_3O_2 = CBr_2$:$CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabrompropionsäure mit (2 Mol.) alkoholischem Kali auf 60° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 110). Aus Brompropiolsäure und Brom (HILL, *Am.* 3, 178). Identisch mit Tribrompropionsäure (Nr. 3) (S. 454) (?).

Trikline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 1,35 Thle. Säure (HILL). Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Brom. Das Baryumsalz zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in CO_2, $BaCO_3$ und Tribromäthylen. Die freie Säure bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert; alkoholisches Kali wirkt, bei Siedehitze, langsam ein.

$Ca(C_3Br_3O_2)_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln (M., S.); hält $1H_2O$ (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Seideglänzende Nadeln (M., S.). Hält $3H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten 23,65 Thle. des wasserfreien Salzes (H.). — $Ag.\bar{A}$. Kleine, sechsseitige Tafeln (H.).

Chlorbromakrylsäure $C_3H_2ClBrO_2 = CBrCl$:$CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Brompropiolsäure C_3HBrO_2 und Salzsäure (bei 0° gesättigt), in der Kälte (MABERY, LLOYD, *Am.* 3, 127).

Längliche, flache Prismen oder Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 70°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Löslich in 17,41 Thln. Wasser von 20°.

$K.\bar{A}$. Irreguläre Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline (?) Prismen. Löslich in 6,985 Thln. Wasser von 20°. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Chlordibromakrylsäuren $C_3HClBr_2O_2$. 1. α-Säure CBr_2:$CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in eine abgekühlte Lösung von Chlorbrom in $CHCl_3$ (dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ mit Chlor bei 0°) (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 158).

Trikline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in $CHCl_3$, weniger in CS_2. 100 Thle. einer wässerigen Lösung von 20° halten 5,43 Thle. Säure.

Salze: MABERY, LLOYD. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Amorphe, zerfliefsliche Masse. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Tafeln.

2. β-Säure $CBrCl$:$CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen von Chlortribrompropionsäure mit (1 Mol.) Aetzbaryt (MABERY, LLOYD, *Am.* 6, 162). $C_3H_2ClBr_3O_2 = C_3HClBr_2O_2 + HBr$.

Schiefe, trikline (?) Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in CS_2 und $CHCl_3$. 100 Thle. einer wässerigen Lösung von 20° halten 2,6 Thle. Säure. Durch $AgNO_3$ wird sofort AgBr gefällt.

Salze: MABERY, LLOYD. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Sehr zerfliefsliche, amorphe Masse. —

$Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 25,97 Thle. Salz.

β-Dichlorbromakrylsäure $C_3HCl_2BrO_2$ = $CBrCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, wässerigen Lösung von β-Dichlordibrompropionsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Baryt (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 167). Nach 24 Stunden säuert man mit HCl an und schüttelt mit Aether aus.

Große Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 75—78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 4,76 Thle. Säure.

Salze: MABERY, NICHOLSON. — $K.\bar{A}$ (bei 80°). Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in unregelmäßigen, rhombischen Tafeln.

Jodakrylsäure $C_3H_3JO_2$ = $CHJ:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Propargylsäure $C_3H_2O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703).

Ziemlich große Krystallblätter. Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$Pb.\bar{A}_2$. Weißer, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Bromjodakrylsäure $C_3H_2JBrO_2$ = $CHBr:CJ.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Brompropiolsäure und HJ (Siedep.: 127°) (HILL, *Am.* 3, 175). — Schuppen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; wenig in C_6H_6, CS_2 oder Ligroïn. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 1,7 Thl. Säure.

$Ca.(C_3HBrJO_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze, ist aber in Wasser löslicher. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln oder rektanguläre Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 13,9 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$. Kurze Nadeln.

Dibromjodakrylsäure $C_3HBr_2JO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Brompropiolsäure mit Bromjod und Erwärmen (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 92).

Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung hält bei 20° 3,4 % Säure. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 100° Tribromakrylsäure (Schmelzp.: 118°).

$K.\bar{A}$ (bei 80°). Rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Rhombische Prismen. Die wässerige Lösung hält bei 20° 14,4 % Salz. — $Ag.\bar{A}$. Scheidet sich aus heißen Lösungen in hexagonalen Tafeln aus.

Bromdijodakrylsäure $C_3HBrJ_2O_2$ = $CBrJ:CJ.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Brompropiolsäure mit einer ätherischen Jodlösung (MABERY, LLOYD, *Am.* 3, 124).

Flache, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirbar. Löslich in 48,37 Thln. Wasser von 20°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn.

$K.\bar{A}$. Schiefe Prismen. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Prismen; löslich in 6,571 Thln. Wasser bei 20°. — $Ag.\bar{A}$. Schiefe Prismen, sehr wenig löslich in Wasser.

Chlorbromjodakrylsäure $C_3HClBrJO_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Brompropiolsäure mit einer ätherischen Lösung von Chlorjod (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 96).

Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115—116° (wenn aus CS_2 umkrystallisirt; die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 110°). Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in CS_2 und $CHCl_3$.

$K.\bar{A}$ (bei 80°). Sehr zerfließlich. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Rektanguläre Prismen. Die wässerige Lösung hält bei 20° 20,3 % Salz. — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser.

Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)x$ (?). *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester und alkoholischem KCy bei 130° (KARETNIKOW, *Ж.* 9, 116). — Kurze Prismen: Schmelzp.: 180—182°. Giebt mit $FeCl_3$ einen braunrothen Niederschlag.

Eine andere **Parakrylsäure** $(C_3H_4O_2)x$ entsteht bei kurzem Kochen einer wässerigen Lösung von β-Jodpropionsäure mit etwas überschüssigem Silberoxyd, bis die Lösung sich färbt und metallisches Silber auszuscheiden beginnt. Das Filtrat wird durch H_2S entsilbert, im Wasserbade verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Säure bildet sich auch bei mehrtägigem Stehen von Hydrakrylsäure $C_3H_6O_3$ mit (1 Mol.) Brom (KLIMENKO, *Ж.* 12, 102).

Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68—69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Verbindet sich bei 150° leicht mit HJ zu β-Jodpropionsäure.

$Na_2.C_6H_8O_5$. Undeutlich krystallinisch. Zerfließlich. Schmilzt nicht bei 180°. — Das Bleisalz ist in Wasser löslich.

2. Säuren $C_4H_6O_2$. 3 isomere Formen.

1. **α-Crotonsäure** $CH_3.CH:CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359).

Bildung. Durch Kochen von Allylcyanid mit Kalilauge (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 273). Bei der Destillation der β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ (WISLICENUS, *Z.* 1869, 325). Beim Kochen von α-Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali (HELL, LAUBER, *B.* 7, 560). Bei anhaltendem Erhitzen von β-Crotonsäure auf 170—180° (HEMILIAN, *A.* 174, 322). Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Paraldehyd und Eisessig auf 100° (KOMNENOS, *A.* 218, 149). $CH_2(CO_2H)_2 + CH_3.CHO = CH_3.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = H_2O + C_4H_6O_2 + CO_2$. Wendet man, statt der Essigsäure, überschüssiges Essigsäureanhydrid an, so wird nur wenig Crotonsäure gebildet, dafür aber viel Aethylidendiacetat $CH_3.CH(C_2H_3O_2)_2$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 4—5 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat auf 160—180° (HOMOLKA, *B.* 18, 987). $CH_3.CO.CO_2H + CH_3.CO_2.Na = H_2O + CH_3.CH:CH.CO_2.Na + CO_2$. — Zur Darstellung der Säure eignen sich die zwei zuletzt angegebenen Reaktionen. Bei der Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam, in Gegenwart von genügend Wasser, säuert man die erhaltene Lösung mit H_2SO_4 an und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Crotonsäure in den Aether übergeht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482).

Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 180—181° (185° kor., 189° i. D.). Molekularbrechungsvermögen = 36,8 (ber. = 34,0) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 453). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULK, *A.* 139, 64), in 12,47 Thln. bei 19° (KEKULÉ, *A.* 162, 112). Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligroïn, sehr wenig in kaltem. Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Crotonsäure. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom zu αβ-Dibrombuttersäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu α- und wenig β-Brombuttersäure. Ebenso mit HJ. Diese Additionsprodukte werden durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, *B.* 9, 1195). Verbindet sich mit HClO zu Chloroxybuttersäure $C_4H_7ClO_3$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in (zwei Moleküle) Essigsäure. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 315).

Salze: CLAUS, *A.* 131, 62. — $Na.C_4H_5O_2$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 72,6 Thln. Alkohol (97%) bei 14° (BULK). — $K.\bar{A}$. Mikroskopische Krystalle; sehr zerfliefslich. — $K.C_4H_5O_2 + C_4H_6O_2$. Grofse, durchsichtige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PINNER, *B.* 17, 2008). — $Ca.\bar{A}_2$. Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in heifsem (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schöne Krystalle (ALBERTI, *B.* 9, 1194). — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag: sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; daraus in Körnern anschiefsend.

Methylester $C_5H_8O_2 = C_4H_5O_2.CH_3$. Siedep.: 120,7°; spec. Gew. = 0,9806 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 142—143° (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). Molekularbrechungsvermögen = 50,45 (BRÜHL, *B.* 14, 2798). Kritische Temperatur: 326,0° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634).

Chlorcrotonsäuren $C_4H_5ClO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CH:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, *A.* 164, 93). Aus Butyrchloral und alkoholischem Cyankalium entsteht α-Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, *A.* 173, 301). Durch Destillation der Dichlorbuttersäure (dargestellt aus Crotonsäure und Chlor) (FRIEDRICH, *A.* 219, 372). — *Darstellung.* 29 g Butyrchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 500 g Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, *B.* 10, 1530).

Lange Nadeln; Schmelzp.: 97,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338); Siedep.: 212° (SARNOW). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 12,5° 1,97 Thl. Säure (KAHLBAUM). Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird von Natriumalkoholat, bei 215° nicht verändert. Koncentrirtes wässeriges Kali wirkt erst bei 190—220° ein und liefert Wasserstoff, CO_2, Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupförmige Säure (FRIEDRICH, *A.* 219, 351), Mit Natriummalonsäureester entsteht Aethylidenäthenyltricarbonsäureester $C_7H_5O_6(C_2H_5)_3$. Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure.

Salze: SARNOW. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen oder sechsseitige Tafeln. Sublimirbar. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). — $K.\bar{A}$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schmilzt über

100°. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaue Nadeln. Scheidet beim Erwärmen mit Wasser das basische Salz $Cu.\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. — $Ag.\bar{A}$. Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_7ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 160,8°; spec. Gew. = 1,0933 bei 4° (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 176° (SARNOW, *A.* 164, 101); 176—178° (WALLACH, *A.* 173, 301).

Chorid $C_4H_4Cl_2O = C_4H_4ClO.Cl$. Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.: 142° (SARNOW, *A.* 164, 102). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium, in der Kälte, cyancrotonsaures Kalium.

2. β-Säure (Chlortetrakrylsäure) $CH_3.CCl:CH.CO_2H$. *Bildung.* Acetylessigsäureäthylester $CH_3.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ giebt mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 die Chloride der β-Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man die Chloride mit Wasser und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst Chlorisocrotonsäure und dann β-Chlorcrotonsäure (GEUTHER, *Z.* 1871, 237). Aus Tetrolsäure $C_4H_4O_2$ und rauchender Salzsäure, in der Kälte (FRIEDRICH, *A.* 219, 370).

Feine lange Nadeln oder monokline Säulen; schmilzt unzersetzt bei 94—94,5°; Siedep.: 206—211° (G.). 1 Thl. löst sich in 35,2 Thln. Wasser von 19° (G.); in 44,4 Thln. Wasser von 12,5° (KAHLBAUM, *B.* 12, 2337). Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Wandelt sich bei zwanzigstündigem Erhitzen auf 160° in β-Chlorisocrotonsäure um. Zerfällt mit Kalilauge (von 6—7%), schon bei 70—80°, in HCl und Tetrolsäure $C_4H_4O_2$. Mit Kalilauge von 18% entstehen CO_2 und Aceton, neben wenig Tetrolsäure. Mit Natriumalkoholat wird Aethoxylcrotonsäure gebildet (FRIEDRICH, *A.* 219, 361).

Salze: GEUTHER. — $Na.C_4H_4ClO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser ungemein löslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Oktaëder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, dicke, blaue Krystalle.

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 184° (kor.); spec. Gew. = 1,111 bei 16,5° (GEUTHER, *Z.* 1871, 240).

$\alpha\beta$-**Dichlorcrotonsäure** $C_4H_4Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von $\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersäure (aus Butyrchloral) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLLI, *B.* 9, 1209).

Bromcrotonsäuren $C_4H_5BrO_2$. 1. α-Säure $CH_3.CH:CBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α_2-Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder Ammoniak und auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 15). Entsteht auch beim Kochen der α_2-Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit Ag_2CO_3 (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). Aus $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure und alkoholischem Kali (ERLENMEYER, MÜLLER). Beim Behandeln von β-Methyläthyltricarbonsäure mit Bromwasser (BISCHOFF, GUTHZEIT, *B.* 14, 616). $C_6H_8O_6 + 4Br = C_4H_5BrO_2 + 3HBr + 2CO_2$.

Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5°. Destillirt nicht unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in CS_2. Verbindet sich direkt mit Brom.

Das Kaliumsalz löst sich leicht in Alkohol. — $Ba.(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Fällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich rasch beim Kochen unter Abscheidung von AgBr.

2. β-Säure $CH_3.CBr:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 15) oder mit mäfsig starker Natronlauge (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 394).

Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92° (M., N.); 90° (C. KOLBE). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Wird von Natriumamalgam in Normalbuttersäure übergeführt. Verbindet sich direkt mit Brom.

Das Kaliumsalz ist in kaltem, absolutem Alkohol sehr schwer löslich (Unterschied und Trennung der β-Bromcrotonsäure von der α-Säure) (ERLENMEYER, MÜLLER). — $Ca.(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

$\alpha\beta$-**Dibromcrotonsäure** $C_4H_4Br_2O_2 = CH_3.CBr:CBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tetrolsäure $C_4H_4O_2$ und Brom (PINNER, *B.* 14, 1081).

Schmelzp.: 95—97°. Wird von alkoholischem Kali oder Ag_2O zerlegt, unter Abspaltung von CO_2. Beim Kochen mit Ag_2O werden bei 115—116° schmelzende Nadeln $(C_3H_3Br)_x$ erhalten.

2. β-**Crotonsäure** (Isocrotonsäure, Quartenylsäure) $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *Vorkommen.* Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *Bildung.* Aus β-Chlor-β-Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER, *Z.* 1871, 242). Der Aethylester

entsteht beim Kochen von Brombuttersäureester mit Silber (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 480).

Stechend nach Buttersäure riechendes Oel; wird bei —15° nicht fest. Siedep.: 171,9° kor.); spec. Gew. = 1,018 bei 25° (GEUTHER). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Geht beim anhaltenden Erhitzen auf 170—180° in α-Crotonsäure über; beim Schmelzen mit Kali entstehen daher aus β-Crotonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der α-Säure. Verbindet sich mit Brom zu $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure und mit HBr zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in HBr und (feste) α-Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in Buttersäure über. Auf β-Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, *B.* 9, 1194).

Salze: GEUTHER. — $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 68° schmelzen. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Aethylester $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 0,927 bei 19° (GEUTHER, *Z.* 1871, 243).

Eine isomere Isocrotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ entsteht, neben γ-Oxybuttersäureanhydrid, beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$ oder γ-Oxyäthylmalonsäure $OH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 24). I. $C_5H_6O_4 = C_4H_6O_2 + CO_2$. — II. $C_5H_8O_5 = C_4H_6O_2 + CO_2 + H_2O$. Man neutralisirt das Destillat mit Soda und schüttelt mit Aether aus, dann säuert man die Sodalösung an und schüttelt abermals mit Aether aus.

Krystalle. Schmelzp.: 18—19°; Siedep.: 180—181°. Sehr leicht flüchtig. Die Lösung in CS_2 absorbirt kein Brom, in der Kälte. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

β-Chlorisocrotonsäure $C_4H_5ClO_2 = CH_2:CCl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht in gröfserer Menge, neben dem Chlorid der β-Chlor-α-Crotonsäure, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acetessigsäureäthylester (GEUTHER, FRÖHLICH, *Z.* 1869, 270). Bei zwanzigstündigem Erhitzen von β-Chlorcrotonsäure auf 150—160° (FRIEDRICH, *A.* 219, 363).

Destillirt sehr leicht mit Wasserdämpfen in Nadeln über; krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.: 59,5°; Siedep.: 194,8° (kor.); sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei 7° (F.). Verhält sich gegen Natriumalkoholat und Kalilauge wie β-Chlorcrotonsäure, wird aber von verdünnter Kalilauge erst bei 120—130° zerlegt (FRIEDRICH, *A.* 219, 327). Beim Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Cyankalium und dann mit Kali entsteht Tricarballylsäure; in der Kälte scheint KCN zunächst ein Itakonsäurederivat zu liefern (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089).

Salze: FRÖLICH. — $NH_4.C_4H_4ClO_2 + C_4H_5ClO_2 + H_2O$. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Atlasglänzende Krystalle in Wasser und Alkohol sehr löslich. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine Tafeln und Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Dünne, monokline Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Tl.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Ni.\bar{A}_2 + 6H_2O$ bilden in Wasser leicht lösliche rhombische Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grüne Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heifsem Wasser scheiden sich glänzende Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

Methylester $C_5H_7ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$. Siedep.: 142,4° (kor.); spec. Gew. = 1,143 bei 15° (FRÖLICH, *Z.* 1869, 274).

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 161,4° (kor.); spec. Gew. = 1,113 bei 15° (FRÖLICH, *Z.* 1869, 273).

3. **Methakrylsäure** $CH_2:C(CH_3).CO_2H$. *Vorkommen.* In geringer Menge im Römisch-Kamillenöle (KOPP, *A.* 195, 82). — *Bildung.* Aus Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$ und PCl_3 entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12). Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS, *Z.* 1866, 721; PREHN, *A.* 188, 42). $Na_2.C_5H_5BrO_4 = Na.C_4H_5O_2 + NaBr + CO_2$. Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 86). — *Darstellung.* Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt die gebildete Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit H_2SO_4 an und destillirt (FITTIG, LANDOLT, *A.* 188, 81).

Das Destillat wird mit $CaCO_3$ neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit HCl (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen und die abgeschiedene Methakrylsäure sofort abgehoben (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 372).

Lange Prismen; Schmelzp.: 16°; Siedep.: 160,5° (i. D.). Die frisch destillirte Säure trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In Wasser ziemlich leicht löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure. Verbindet sich schon bei 0° mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodukt, das aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere Säure?) eintrocknet. Verbindet sich mit HJ zu Jodisobuttersäure und mit Brom zu Dibromisobuttersäure $CH_3.CHBr(CO_2H).CH_2Br$. Von Natriumamalgam wird Methakrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, *A.* 188, 52). Wird durch kalte koncentrirte Salzsäure oder durch Erhitzen, für sich, auf 130° in eine polymere Modifikation umgewandelt. — $Ca(C_4H_5O_2)_2$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). — Ag.Ā. Kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heifsem ziemlich leicht löslich (P.).

Polymere Methakrylsäure $(C_4H_6O_2)x$. *Bildung.* Methakrylsäure geht bei kurzem Erwärmen, im Rohre, auf 130° völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, wenn sie mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, *A.* 200, 70). Auch methakrylsaures Calcium wandelt sich, bei längerem Aufbewahren, zum Theil in das Salz der polymeren Säure um (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 372).

Porzellanartig. Quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die wässerige Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Schwache Säure. Aeufserst beständig. Wird von rauchender Salpetersäure, CrO_3, schmelzendem Kali, koncentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen und ohne Methakrylsäure zu regeneriren. Löst sich langsam aber völlig in NH_3; die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ gummiartige Niederschläge: $[Ca(C_4H_5O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 200°)]; — $[Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ (bei 200°)].

Eine isomere(?) **Polymethakrylsäure** wird bei der Einwirkung von Kali auf Chlorisobuttersäureester erhalten (BALBIANO, TESTA, *J.* 1880, 789). Sie löst sich in kochendem Wasser und wird beim Schmelzen mit Kali zersetzt.

Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$. *Bildung.* Aus Trichlorisobuttersäure mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 19). Beim Erhitzen der wässerigen Lösung von citradichlorbrenzweinsauren Alkalien (SWARTS, *J.* 1873, 583), daher auch beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von citrakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369).

Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp.: 59°.

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 534. — $K.C_4H_4ClO_2 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittert rasch (GOTTLIEB). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt (G.). — $Cu(C_4H_4ClO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Nadeln.

Aethylester $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$. Siedep.: 155—158° (MORAWSKI, *J.* 1876, 534).

Dichlormethakrylsäure $C_4H_4Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12. 8).

Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 64°; Siedep.: 215,5°. Wirkt sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über.

$Na.C_4H_3Cl_2O_2 + H_2O$. Nadeln. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle (MORAWSKI, *J.* 1876, 535). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; schmilzt bei 100°. — $Cu.\bar{A}_2$. Intensiv grün, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heifsem (M.). — Ag.Ā. Schwer löslicher Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

Brommethakrylsäuren $C_4H_5BrO_2$. 1. Säure $CHBr:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97) oder auch mit 5 Thln. Wasser (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 7). $C_5H_6Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$. Man verdampft die genau (mit K_2CO_3) neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das methakrylsaure Salz (FRIEDRICH, *A.* 203, 354). Dibromisobuttersäure $CH_3.CBr.(CH_2Br).CO_2H$ wird von mäfsig starker Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure zerlegt (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 382).

Lange, platte Nadeln; Schmelzp.: 62—63° (FITTIG, KRUSEMARK); Siedep.: 228—230° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 347). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht

nach Buttersäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (SWARTS, *A.* 171, 181). Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge auf 160—170° in (Silber fällendes) Allylen, CO_2, CH_4 und Essigsäure (FRIEDRICH). I. $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_3H_4 + HBr$. — II. $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_4O_2 + CH_4 + HBr$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung.

Salze; MORAWSKI, *J.* 1876, 533. — $NH_4.C_4H_4BrO_2 + C_4H_5BrO_2$. — $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$. Warzen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 5,44 Thle. wasserfreies Salz (F., K.). — $Cu(C_4H_4BrO_2)_2.Cu(OH)_2$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag.C_4H_4BrO_2$. Kleine Nadeln.

Aethylester $C_6H_9BrO_2 = C_4H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 192—193° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349).

2. Isobrommethakrylsäure $CH_2:C(CH_2Br).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Brommethakrylsäure, beim Kochen von 1 Thl. Mesadibrombrenzweinsäure mit Sodalösung (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 16). Man trennt beide Säuren durch Darstellung ihrer Calciumsalze. Das Salz der Isobrommethakrylsäure ist in Wasser bedeutend löslicher.

Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 65—66°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser erheblich löslicher als Brommethakrylsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Soda. Wird von Natriumamalgam viel schwerer in Isobuttersäure übergeführt als Brommethakrylsäure.

$Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$. Blättrige Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 5° 44,81 Thle. wasserfreies Salz.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht Tribrombuttersäure $C_4H_5Br_3O_2$, deren Alkalisalze beim Kochen mit Wasser in Brommetall und **Dibrommethakrylsäure** $C_4H_4Br_2O_2$ zerfallen. Letztere bildet kaffeïnartige Nadeln. Sie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure $C_4H_4Br_4O_2$, und diese zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Brommetall und **Tribrommethakrylsäure** $C_4H_3Br_3O_2$, welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOURS).

4. **Aethylenessigsäure** (Trimethylencarbonsäure) $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure auf 210° (W. PERKIN, *B.* 17, 57). $C_2H_4.C(CO_2H)_2 = C_4H_6O_2 + CO_2$.

Schwach riechendes Oel. Siedep.: 188—190°. Etwas löslich in Wasser. Entwickelt beim Erwärmen mit Brom HBr.

3. Säuren $C_5H_8O_2$.

1. **Angelikasäure.** *Vorkommen.* In der Wurzel von Angelica Archangelica (BUCHNER, *A.* 42, 226), neben Rohrzucker und Hydrocarotin (BRIMMER, *A.* 180, 269), aber ohne Tiglinsäure (SCHMIDT, *B.* 12, 253). Das Römisch-Kamillenöl (aus den Blüthen von Anthemis nobilis) zerfällt beim Fraktionniren in wenig Isobuttersäure-Isobutylester (Siedep.: 147—148°), Angelikasäure-Isobutylester $C_5H_7O_2.C_4H_9$ (Siedep.: 177—178°), Angelikasäure-Amylester $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 200—201°), und Tiglinsäureamylester $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$ (Siedep.: 204—205°). Der über 220° nicht unzersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglinsauren Estern eines Hexylalkohols und des Anthemols $C_{10}H_{15}(OH)$. (KÖBIG, *A.* 195, 95). — *Bildung.* Laserpitin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Angelikasäure und Laserol (FELDMANN, *A.* 135, 236). — *Darstellung.* 1. Aus Angelikawurzel: MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Je 100 g Kamillenöl werden durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen mit 200 g Weingeist und 56 g Aetzkali verseift. Man destillirt den Alkohol ab und destillirt den Rückstand, nach dem Ansäuern, mit Wasser. Das Destillat wird mit Soda übersättigt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand durch ein Gemisch gleicher Volume koncentrirter Schwefelsäure und Wasser zerlegt (KOPP, *A.* 195, 81). Die freien Säuren bindet man an Kalk und erhält durch Erwärmen der kalt gesättigten Lösung auf 60—70° einen Niederschlag von angelikasaurem Calcium, während das tiglinsaure Salz gelöst bleibt. In kaltem Wasser ist das letztere Salz schwer, angelikasaures Calcium sehr leicht löslich (PAGENSTECHER, *A.* 195, 108). Einfacher ist es, das Gemenge der rohen Säuren einige Tage bei 0° bis + 5° zu halten, wobei nur Angelikasäure auskrystallisirt. Das Filtrat liefert, bei weiterem Stehen in der Kälte, neue Mengen dieser Säure, die man absaugt. Die abgesogene Flüssigkeit bringt man in ein Kältegemisch und wirft einen Krystall Angelikasäure hinein, wodurch wieder Angelikasäure abgeschieden wird. Nun erst wird das flüssige Säuregemisch fraktionnirt. Aus den über 190° siedenden Antheilen scheidet sich Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile liefern, beim Abkühlen und Einwerfen einer Spur Angelikasäure, noch etwas Angelikasäure (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261).

Monokline (SCHIMPER, *J.* 1881, 722), lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: 45—45,5°; Siedep.: 185° (i. D.) (KOPP, *A.* 195, 84). Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer,

in heifsem leicht löslich. Geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali in Essig- und Propionsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung CO_2 und Aldehyd, resp. Essigsäure (BEILSTEIN, WIEGAND). $C_5H_8O_2 + O_2 = CO_2 + 2C_2H_4O$. Geht beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 180—200° vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, *B.* 2, 685). Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure und mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$ (PAGENSTECHER, *A.* 195, 109); ebenso mit HJ zu $C_5H_9JO_2$ (SCHMIDT).

$Ca(C_5H_7O_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (MEYER, ZENNER, *A.* 55, 317). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17,5° 23 Thle. wasserfreies Salz (KOPP, *A.* 195, 87). Die kalte koncentrirte Lösung erstarrt bei 60—70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP). — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). — $Pb.\bar{A}_2$. Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Krystalle (KOPP).

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 141,5°; spec. Gew. = 0,9347 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2261).

Isobutylester $C_9H_{16}O_2 = C_5H_7O_2.C_4H_9$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 177—177,5° (KÖBIG, *A.* 195, 99).

Isoamylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2.C_5H_{11}$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 200—201° (KÖBIG, *A.* 195, 99).

Angelikasäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3 = (C_5H_7O)_2O$. Oel (CHIOZZA, *A.* 86, 259).

2. **Tiglinsäure** (Methylcrotonsäure) $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-, Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, *A.* 191, 94). Als Tiglinsäureamylester im Römisch-Kamillenöle (KÖBIG, *A.* 195, 101). — *Bildung.* Durch anhaltendes Kochen der Angelikasäure (DEMARÇAY, *B.* 9, 1933). Das Additionsprodukt von Brom an Angelikasäure ($C_5H_8Br_2O_2$) liefert mit Natriumamalgam Tiglinsäure (E. SCHMIDT, *A.* 208, 253). Aethomethoxalsäureäthylester geht beim Behandeln mit PCl_3 in Tiglinsäure-(Methylcrotonsäureester) Aethylester über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 9):

$$\begin{matrix}(CH_3.CH_2).C.(CH_3).OH \\ CO.OC_2H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}CH_3CH:C.(CH_3) \\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}.$$

Aus α-Methyl-β-Oxybuttersäure durch Destilliren (ROHRBECK, *A.* 188, 235) oder durch Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure (RÜCKER, *A.* 201, 61). $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H = CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H + H_2O$. Cevadin zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Methylcrotonsäure und Cevin (WRIGHT, LUFF, *Soc.* 33, 347).

Trikline (HAUSHOFER, *J.* 1880, 810) Tafeln und Säulen, nach Benzoësäure riechend. Schmelzp.: 64,5°; Siedep.: 198,5° (i. D.) (KOPP, *A.* 195, 84). Löst sich reichlich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 70—80° zu Jodmethyläthylessigsäure $C_5H_9JO_2$. Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei 160° Methyläthylessigsäure (BERENDES, SCHMIDT). Giebt mit Brom und Bromwasserstoff dieselben Produkte wie Angelikasäure (PAGENSTECHER). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essig- und Propionsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung CO_2 und Acetaldehyd (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 2262).

Salze: KOPP, *A.* 195, 88. — $K.C_5H_7O_2$. Kleine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17° 6,05 Thle. wasserfreies Salz. Viel leichter löslich in siedendem Wasser. (Unterschied von Angelikasäure). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 15,6 Thle. wasserfreies Salz. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure (SCHMIDT, BERENDES; MILLER, *A.* 200, 268). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. In Wasser weniger löslich als angelikasaures Silber (KOPP). Krystallisirt aus siedendem Wasser in Schüppchen.

Doppelsalze mit isovaleriansauren Salzen: SCHMIDT, BERENDES. $C_5H_7O_2.Ca.C_5H_9O_2 + 4^1/_2 H_2O$. — $Ag.C_5H_7O_2 + Ag.C_5H_9O_2$.

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 156° (kor.); spec. Gew. = 0,926 bei 21° (FRÖLICH, GEUTHER, *Z.* 1870, 551). Siedep.: 152° (i. D.); spec. Gew. = 0,9425 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND).

Isoamylester $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2.C_5H_{11}$. *Vorkommen.* Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 204—205° (KÖBIG, *A.* 195, 100).

Chlortiglinsäure (Chlormethylcrotonsäure) $C_5H_7ClO_2 = CH_3.CCl:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, *A.* 201, 56; DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). Beim Erwärmen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure mit alkoholischem

Kali (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 853). $CH_3.CCl(CO_2H).CCl(CO_2H).CH_3 = C_5H_7ClO_2 + HCl + CO_2$. Das Silbersalz dieser Dichlordimethylbernsteinsäure zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in AgCl, CO_2 und chlortiglinsaures Silber (O., B.).

Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 69,5° (R.). Siedep.: 209—210° (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Das Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Liefert mit Kalilauge (von 57%) bei 140 bis 160° CO_2 und Methyläthylketon (FRIEDRICH, *A.* 219, 359). Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein; mit Natriumalkoholat entsteht die Aethersäure $C_2H_5O.C_5H_7O_2$.

Na.Ā. Sehr zerfliefslich (R.). — Mg.$\bar{A}_2$ + 2 (oder $1^1/_2$?)H_2O. Undeutliche Krystalle. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FRIEDRICH, *A.* 219, 357). — Ba.$\bar{A}_2$. Undeutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisch (R.). — Zn.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Dünne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (FRIEDRICH). — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_2H_5$. Angenehm riechendes Oel. Siedep.: 173—175° (RÜCKER, *A.* 201, 59); 178—180° (DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). Liefert beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Chlortiglinsäure.

3. **Allylessigsäure** $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Allylacetessigsäure-Aethylester und trockenem Natriumalkoholat entsteht bei 150—160° Allylessigsäureäthylester (ZEIDLER, *A.* 187, 39). Allylmalonsäure $CH(C_3H_5)(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 170). — *Darstellung:* MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 92.

Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 187—189° (i. D.) (M.). Wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Riecht nach Valeriansäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Bromvaleriansäure $C_5H_9BrO_2$. Die Alkalisalze werden durch Eisenoxydsalze nicht gefällt (Unterschied von Angelikasäure). Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: ZEIDLER. — $K.C_5H_7O_2$. Zerfliefsliche Schuppen. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (REBOUL, *Bl.* 29, 228). — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (MESSERSCHMIDT).

Aethylester $C_7H_{12}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 142—144° (ZEIDLER, *A.* 187, 39).

Eine flüssige Angelikasäure (wahrscheinlich Allylessigsäure) ist von KRÄMER und GRODZKI im rohen Holzessig nachgewiesen (*B.* 11, 1360).

4. **Säure** $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H$ (?). **Monochlor-(Angelikasäure?)** $C_5H_7ClO_2 = CH_3.CCl:CH.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus der Dichlor-(Angelikasäure) (siehe unten) entsteht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, der Aethylester $C_5H_6ClO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1498).

Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Benzol.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_2 = C_5H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig.

Dichlor-(Angelikasäure?) $C_5H_6Cl_2O_2 = CH_3.CCl:CH.CHCl.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Chlorangelaktinsäure und 2 Mol. PCl_5 (PINNER, KLEIN). — Oel. Das Baryumsalz ist ein zähes Harz. Die Säure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit Brom.

5. **Dimethylakrylsäure** $(CH_3)_2.C:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Destillation von β-Oxyisobutylameisensäure $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 20 Thle. H_2O) (MILLER, *A.* 200, 261; vgl. NEUBAUER, *A.* 106, 63). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von β-Oxyisobutylameisensäureäthylester mit PCl_3 (ZEMLIANICIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73), und neben Aethyloxyisovaleriansäureester bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf α-Bromisovaleriansäureester $(CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2.C_2H_5$ (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 19, 428). Beim Behandeln von Jodoform mit Natriumisobutylat $C_4H_9O.Na$ (GORBOW, KESSLER, *J.* 1883, 860). — Monokline Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 69,5—70° (M.). Siedep.: 195° (G., K.). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Kleine, warzig gruppirte Nadeln (M.). — Cu.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Bläulichgrüne, trimetrische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 810).

6. **Propylidenessigsäure** $CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ tägigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 166).

Dickflüssiges, nach Crotonsäure riechendes Oel. Siedep.: 194—198°; spec. Gew. = 0,9922 bei 15°. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag; sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

7. **Tetramethylencarbonsäure** (Trimethylenessigsäure) $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Tetramethylendicarbonsäure zerfällt bei 210° in CO_2 und Tetramethylencarbonsäure (PERKIN, *B.* 16, 1795). $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_8O_2$.

Flüssig. Siedep.: 193—195°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 130°) Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

4. Säuren $C_6H_{10}O_2$.

1. **α-Methyl-β-Aethylakrylsäure** $C_2H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Sauerstoff in Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ oder beim Oxydiren dieses Aldehyds mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 70). Die gebildeten Säuren werden mit Wasser destillirt, das Destillat mit $CaCO_3$ neutralisirt und eingedampft. Das erhaltene Kalksalz versetzt man mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird abdestillirt, der Rückstand fraktionnirt und die krystallisirte Säure durch Abpressen gereinigt.

Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 24,4°. Siedep.: 213° (kor.) bei 750 mm; spec. Gew. = 0,9812 bei 25°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Wird von HJ oder von HBr + Zn zu Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ reducirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln oder Blättchen (aus heifsem Wasser).

2. **α-Aethylcrotonsäure** $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Diäthoxalsäure-Aethylester und PCl_3 (oder P_2O_5) entsteht Aethylcrotonsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 2) Chlordiäthylessigsäureester zerfällt beim Destilliren in HCl und Aethylcrotonsäureester (S. 450). Durch trockene Destillation von α-Aethyl-β-Oxybuttersäure (WALDSCHMIDT, *A.* 188, 245). $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H = CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + H_2O$. — *Darstellung.* Aus Diäthoxalsäureester: FITTIG, *A.* 200, 22.

Vierseitige, schiefwinkelige Prismen; Schmelzp.: 39,5°. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sehr wenig löslich. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (CHAPMANN, SMITH, *J.* 1868, 529). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und normale Buttersäure (F., D.; PETRIEW, *B.* 6, 1098). Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich langsam mit HBr zu $C_6H_{11}BrO_2$.

Salze: FRANKLAND, DUPPA. — $Pb(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus viel Wasser in feinen Nadeln (WALDSCHMIDT). — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Geht schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Alkohol, in blaues, völlig unlösliches, basisches Salz $C_6H_9O_3.Cu(OH)$ über (W.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen (aus heifsem Wasser).

Aethylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9203 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 3).

Das **Chlorid** $C_6H_9O.Cl$ entsteht bei der Destillation von Diäthoxalsäure mit PCl_5 (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 712).

Chloräthylcrotonsäure $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigsäureäthylester und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1177). — Schmelzp.: 74—75°. Siedet nicht unzersetzt.

3. **γ-Aethylcrotonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylleucin auf 120—130° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 354). $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH[N(CH_3)_3.OH).CO_2H = N(CH_3)_3 + H_2O + C_6H_{10}O_2$. Das Produkt der Reaktion wird mit Wasser destillirt, das Destillat mit Na_2CO_3 neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 versetzt. Die abgeschiedene Säure rektificirt man im Vakuum.

Flüssig. Siedep.: 124—127° bei 26 mm. Verbindet sich mit HBr. — Das charakteristische **Kadmiumsalz** krystallisirt in langen Prismen.

4. **Hydrosorbinsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Natriumamalgam (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 309).

Flüssig. Siedep.: 204,5° (kor.); 208° (i. D.) (FITTIG, *A.* 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepunkt sehr beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich in der Kälte leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{11}BrO_2$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und normale Buttersäure. Wandelt sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure in das isomere Anhydrid der Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ um.

Salze: FITTIG, BARRINGER. — $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$. Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Schmilzt bei etwa 125°. 100 Thle. der wässerigen Lösung

halten bei 16° 5,85 Thle., und bei 20,5° 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, *A.* 200, 50). — Ba.$\bar{A}_2$. Leicht lösliche Nadeln. Schmilzt über 265° unter Zersetzung. — Cu.$\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185—190°. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Aus dem Verhalten der Hydrosorbinsäure bei der Esterbildung leitet MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 577) folgende Formel für diese Säure ab: $=C(C_3H_7).CH_2.CO_2H$.

Aethylester $C_8H_{14}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 166—167° (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 312). Bildet mit $CaCl_2$ eine krystallisirte Verbindung(?).

Dibromhydrosorbinsäure $C_6H_8Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, KACHEL, *A.* 168, 287). — Blätter. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

5. **Isohydrosorbinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Oxycapronsäure, beim Kochen von Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und HBr gebildet) mit Wasser (HJELT, *B.* 15, 618; vgl. LANDSBERG, *A.* 200, 51).

Flüssig. Erstarrt bei —12° krystallinisch und schmilzt dann bei —10°. Siedep.: 208—210° (i. D.). Verbindet sich mit HBr zu der ursprünglichen Bromcapronsäure. — Ca.$\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. In warmem Wasser löslicher als in kaltem.

6. **Brenzterebinsäure** $(CH_3)_2.C:CH.CH_2.CO_2H$ oder $CH_2:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyisocapronsäureanhydrid $C_6H_{10}O_2$ und der zweibasischen Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$, durch trockene Destillation der Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (CHAUTARD, *J.* 1855, 652; WILLIAMS, *B.* 6, 1095; MIELCK, *A.* 180, 52). — *Darstellung.* Man destillirt je 50 g Terebinsäure möglichst rasch, neutralisirt das Destillat mit Baryt, fällt den überschüssigen Baryt durch CO_2 und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, Oxyisocaprinsäureanhydrid. Hierauf dampft man ein, bis sich terakonsaures Baryum ausscheidet, fällt den Baryt mit H_2SO_4 und destillirt das Filtrat mit Wasser. Das Destillat wird mit $CaCO_3$ gesättigt und das erhaltene Calciumsalz durch HCl (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) zerlegt. Die freie Säure wäscht man mit koncentrirter Chlorcalciumlösung (GEISLER, *A.* 208, 39).

Etwas scharf riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —15°. Leichter als Wasser. Wandelt sich bei der Destillation theilweise, vollständig bei anhaltendem Sieden, in das isomere Oxyisocapronsäureanhydrid um. Durch längeres Kochen mit Wasser wird aber Brenzterebinsäure nicht verändert. Von koncentrirter Bromwasserstoffsäure wird Brenzterebinsäure, schon in der Kälte, glatt in das isomere Anhydrid umgewandelt. Absorbirt heftig Brom und bildet Dibromisocapronsäure.

$Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$. Glänzende Prismen (sehr charakteristisch). Verliert bei 100° $2\frac{1}{2}H_2O$, den Rest bei 120°. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. — Ag.$\bar{A}$. Dicker Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heifsem in gefärbten, blätterigen Krystallen.

Dieselbe(?) Säure entsteht bei der Oxydation von Hexenylalkohol $C_6H_{11}(OH)$ mit Chromsäuregemisch (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 72). Diese Säure ist flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Buttersäure. Ihre Salze sind amorph und meist leicht löslich in Wasser.

7. **Pseudobrenzterebinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$, bei zehn- bis zwölfstündigem Kochen von 10 g γ-Oxyisocapronsäureanhydrid $C_6H_{10}O_2$ mit der Lösung von 2 g Natrium in 22 g absolutem Alkohol (H. ERDMANN, *A.* 228, 184). Man säuert die Flüssigkeit mit H_2SO_4 an, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt, die Sodalösung abgehoben, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 202—203°. Leichter als Wasser. Wandelt sich, bei längerem Kochen, theilweise in das isomere γ-Oxyisocapronsäureanhydrid um. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — Ca.$\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. In Wasser erheblich leichter löslich als brenzterebinsaures Calcium. — Ag.$\bar{A}$. Kleine Krystalle. Unzersetzt löslich in kochendem Wasser.

8. **Isobrenzterebinsäure** $(CH_3)_2.CH.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isosorbinsäure $C_6H_8O_2$, bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf rohes Isopropylacetylennatrium C_5H_7Na, offenbar infolge eines Gehaltes des Letzteren an C_5H_9Na (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 125).

Flüssig. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Siedet höher als Brenzterebinsäure. Verbindet sich leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf und giebt eine krystallisirte Säure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 99°), die, wie es scheint, identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt der Brenzterebinsäure.

Die Salze sind meist löslich in Wasser. Das Ca- und Zn-Salz krystallisiren gut. Das Silbersalz löst sich in Wasser.

9. **Hexylensäure.** *Bildung.* Aus Trichlorcapronsäure (S. 450) mit Zink und Salzsäure (PINNER, *B.* 10, 1054).

Krystallisirt aus Aether in langen, flachen Nadeln, aus Ligroïn in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

10. **Säure im Crotonöl.** *Vorkommen.* In kleiner Menge im Crotonöl (SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 121). — Flüssig. Siedep.: 208°.

11. **Chlordimethylvinylessigsäure** $CH_2:CCl.C(CH_3)_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Dimethylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178).

Klinorhombische Krystalle. Schmelzp.: 63—64°.

5. Säuren $C_7H_{12}O_2$.

1. **Terakrylsäure.** *Bildung.* Durch trockene Destillation der Terpenylsäure $C_8H_{12}O_4$ (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 79). — *Darstellung.* Man destillirt je 30 g Terpenylsäure ziemlich langsam aus Destillirkugeln, lässt das Destillat einen Tag lang stehen, giefst es dann von der auskrystallisirten Terpenylsäure ab, verdünnt es mit 4—5 Vol. Wasser und übersättigt mit K_2CO_3. Durch Ausschütteln mit Aether wird ein indifferentes Oel entfernt, dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt. Das Destillat sättigt man mit $CaCO_3$ und zerlegt das erhaltene Calciumsalz durch HCl.

Flüssig; riecht nach Valeriansäure und Capronsäure. Siedep.: 218° (i. D.); erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Liefert beim Schmelzen mit Kali wesentlich Essigsäure. Verbindet sich sofort mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer Säure $C_7H_{13}BrO_2$, die aber schon noch einigen Stunden in HBr und das Anhydrid $C_7H_{12}O_2$ der Oxyheptylsäure zerfällt. Absorbirt lebhaft Brom.

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$. Scheidet sich beim langsamen Verdunsten in langen Nadeln oder Prismen ab. Verdunstet man die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein wasserärmeres Salz in undurchsichtigen Massen aus, das sich beim Erkalten, wenn nicht zu weit abgedampft war, wieder völlig löst. Im anderen Falle löst sich nur ein Teil des Niederschlages, und der Rest wandelt sich in 24 Stunden in das krystallisirte Salz mit $5H_2O$ um. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Ziemlich unbeständiger Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln.

Aethylester $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2.C_2H_5$. Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 189—191° (AMTHOR, *J.* 1881, 760).

2. **Säure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf 180° (FITTIG, *B.* 16, 1438). $C_5H_{10}O + C_2H_3O_2.Na = C_7H_{11}O_2.Na + H_2O$. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. **Chlorpropylcrotonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C(:CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Propylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178).

Nicht unzersetzt siedendes Oel. Bleibt bei —28° flüssig.

4. **Chlorisopropylcrotonsäure** $(CH_3)_2.CH.C(:CCl.CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Isopropylacetessigäther und PCl_5 (DEMARÇAY, *B.* 10, 1178).

Oel, nicht unzersetzt flüchtig; erstarrt bei —25°.

6. Säuren $C_8H_{14}O_2$.

1. **Säure aus dem Aldehyd** $C_8H_{14}O$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Aldehydes $C_8H_{14}O$ an der Luft (FOSSEK, *M.* 2, 622). — Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

$Ca.\bar{A}_2$ (im Vakuum getrocknet). Kaum krystallinisch. Zersetzt sich bei 100°.

2. **Suberonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Suberencarbonsäure $C_8H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *A.* 211, 119).

Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure eine zweibasische, krystallisirte Säure $C_8H_{12}O_4$ (oder $C_8H_{14}O_4$?), die bei etwa 100° schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxysuberonsäure $C_8H_{14}O_3$ mit koncentrirter Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL).

Dickliche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Suberonsäure übergeführt. Liefert beim Kochen mit Natronlauge Suberencarbonsäure $C_8H_{12}O_2$. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in Blättchen.

7. Säuren $C_9H_{16}O_2$.

1. **β-Dipropylakrylsäure** $C(C_3H_7)_2:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Dipropyläthylenmilchsäure $OH.C(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter H_2SO_4 oder beim Behandeln einer ätherischen Lösung jener Säure mit PCl_3 (ALBITZKY, *J. pr.* [2] 30, 209).

Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80—81°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

$Li.\bar{A} + 2H_2O$. Kugelförmige Aggregate (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rinden. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,8° 3,3 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rinden. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Das Zinksalz ist völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. **Nonylensäure** $C_6H_{13}.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 30stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Oenanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170° (SCHNEEGANS, *A.* 227, 80). $C_7H_{14}O + C_2H_3O_2.Na = C_9H_{15}O_2.Na + H_2O$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und schüttelt das hierbei sich ausscheidende Oel mit Soda. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Destillirt nicht ganz unzersetzt. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kaum löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich leicht mit HBr. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten nicht aus. Leicht löslich in Alkohol; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Salz als Gummi. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Etwas, aber nicht unzersetzt, löslich in siedendem Wasser.

3. **Phoronsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$, beim Behandeln von Natriumcampher $C_{10}H_{15}O.Na$ mit Luft (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 82).

Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Scheint unzersetzt zu destilliren. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in CS_2 (Unterschied und Trennung von Camphinsäure). $[\alpha]_D = +23°$ (in alkoholischer Lösung). — Die Salze lösen sich in Alkohol.

8. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$.

1. **Campholsäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von Campher über Kalikalk bei 300—400° (DELALANDE, *A.* 38, 337). Beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (MALIN, *A.* 145, 201). Durch anhaltendes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali (KACHLER, *A.* 162, 259). — *Darstellung.* 1 Thl. Campher wird in 2—3 Thln. Steinöl (Siedep.: 130°) gelöst und in die siedende Lösung Kalium eingetragen. Die ausgeschiedene Masse wird abgepresst, in Wasser gelöst und die Lösung mit H_2SO_4 angesäuert. Man filtrirt die Campholsäure ab und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Alle Campholsäure wird destillirt, das Destillat abgepresst, in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit koncentrirter Natronlauge gefällt (KACHLER). — Darstellung nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 99) durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°.

Krystallisirt aus Aetherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (MONTGOLFIER). In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 95° (K.); 105—106° (MONTGOLFIER). Siedep.: 250° (D.). $[\alpha]_j = +49° 8'$ (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ gebildet. Zerfällt beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 (oder zunächst Ameisensäure?) und Campholen C_9H_{16}. In gleicher Weise wirkt P_2O_5 auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (BARTH, *A.* 107, 249).

$K.C_{10}H_{17}O_2 + 2H_2O$. In Wasser äufserst leicht lösliche Blätter (MALIN). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (D.).

Der **Aethylester** entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (KACHLER).

Campholsäurechlorid $C_{10}H_{17}O.Cl$. Flüssig; Siedep.: 222—226° (KACHLER, *A.* 162, 265).

2. **Dekakrylsäure.** *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — *Darstellung.* Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95 % ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerisin) $C_{17}H_{28}O$ krystallinisch ab. Beim Koncentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin $C_{24}H_{36}O_3$, Corticinsäure $C_{12}H_{10}O_6$ und eine Gerbsäure

$C_{27}H_{22}O_{17}$. Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure darin weit leichter löslich als Corticinsäure.

Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heifsem Alkohol, schwer in Kalilauge. Schmelzp.: 86°. Reagirt sauer.

3. **Säure aus Isovaleraldehyd** (Amydecylensäure). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehydes $C_{10}H_{18}O$ (BORODIN, *J.* 1870, 680; *B.* 5, 481). Man bindet die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 193).

Oelig, erstarrt nicht bei —37°. Siedep.: 241,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9096 bei 0°. In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAESS, *B.* 10, 455).

Salze: BORODIN, *J.* 1870, 681. — $Na.C_{10}H_{17}O_2$ (bei 165°). — $K.\bar{A}$ (bei 165°). Amorph, gummiartig, äufserst zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält $^1/_2H_2O$ (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder wachsförmig, selten krystallisirt. — $Cd.\bar{A}_2$ (bei 150°). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. — $Ag.\bar{A}$ (bei 105°). Niederschlag; etwas löslich in heifsem Alkohol und daraus sich in Flocken ausscheidend.

4. **Dekylensäure** $C_6H_{13}.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Destillation des Anhydrides der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 90). $C_6H_{13}.\overset{O-\!-\!-\!-\!-\!-CO}{\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2}$ $= C_{10}H_{18}O_2 + CO_2$. Man behandelt das Destillat mit Soda, säuert die abfiltrirte Löung an und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure bindet man an Baryt. — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 10°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leichter als Wasser. Kaum löslich in Wasser. Verbindet sich leicht mit HBr. Wandelt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in das Anhydrid der γ-Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$ um. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem Wasser oder kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

5. **Amenylvaleriansäure.** *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO bei 165° über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von NaOH oder von Natriumisovalerianat (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 297).

Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = 0,961 bei 12°; Siedep.: 268—270°. — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äufserst zerfliefslich, leicht löslich in Alkohol.

9. Säuren $C_{11}H_{20}O_2$.

1. **Petroleumsäure** $C_8H_{15}.\overset{_O_}{CH.C}(OH).CH_3$ (?). *Vorkommen.* Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, *B.* 7, 1217; 10, 451). Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 345). — *Darstellung.* Das Steinöl wird destillirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionnirt und dann durch alkoholisches Kali verseift.

Flüssig; Siedep.: 250—260°; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; = 0,969 bei 23°. Bleibt bei — 80° flüssig. Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituirend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und eine Säure $C_9H_{18}O_2$ gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihre Salze sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Abdampfen mit Hinterlassung freier Säure. Die Salze der fixen Alkalien haben die Konsistenz der Schmierseife. — Das Baryumsalz ist honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das Silbersalz $Ag.C_{11}H_{19}O_2$ ist ein käsiger Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.CH_3$. Siedep.: 236—240° bei 739 mm; spec. Gew. = 0,939 bei 0°; = 0,919 bei 27° (HELL, MEDINGER, *B.* 7, 1218).

Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ zu, so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nicht zur Akrylsäurereihe, sondern zu einer andern Reihe organischer Verbindungen.

2. **Undecylensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 10, 2035). $C_{18}H_{34}O_3$ (Ricinolsäure) $= C_{11}H_{20}O_2 + C_7H_{14}O$ (Oenanthol).

Krystallinisch. Schmelzp.: 24,5°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275°, aber bei 198—200° bei 90 mm. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure

$C_{10}H_{18}O_4$. Nimmt direkt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle $C_{11}H_{20}Br_2O_2$, welche durch alkoholisches Kali in HBr und die Säuren $C_{11}H_{19}BrO_2$ und $C_{11}H_{18}O_2$ gespalten werden.

$Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$. Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser von 15,5° (BECKER, *B.* 11, 1412).

Polyundecylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)x$. *Bildung.* Aus dieser Säure besteht wesentlich der schwammige Rückstand von der Destillation des Ricinusöles (bei der Darstellung von Oenanthol) (KRAFFT, BRUNNER, *B.* 17, 2985; vgl. STANEK, *J.* 1854, 464; LEEDS, *B.* 16, 291). Entsteht auch beim Erhitzen von Undecylsäure, im Rohr, auf über 300° (KR., BR.). Das Produkt wird mit Aether gewaschen. — Amorph. Liefert beim Schmelzen mit Kali Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$ und bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure Sebacinsäure.

Diundecylensäure $(C_{11}H_{20}O_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Polyundecylensäure, beim Erhitzen von Undecylensäure über 300° (KRAFFT, BRUNNER, *B.* 17, 2986). Man fraktionnirt das Produkt bei 15 mm und fängt das bei 265—275° Uebergehende besonders auf. Dieser Antheil wird bei 15 mm bis auf 250° erhitzt, dann abgekühlt und aus verd. Alkohol, im Kältegemisch, umkrystallisirt. — Krystalle. Schmelzp.: 29—30°. Siedep.: 275° bei 15 mm. — Ag.Ā.

10. Amenylamylessigsäure $C_{12}H_{22}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein, auf 180° erhitztes, Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 75).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. — Der flüssige **Methylester** $C_{12}H_{21}O_2.CH_3$ siedet bei etwa 240—250°.

11. Amylhexylakrylsäure $C_{14}H_{26}O_2 = C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oenanthol mit alkoholischem Kali (W. PERKIN, *B.* 15, 2803). $2C_7H_{14}O + KHO = C_{14}H_{25}O_2.K + H_2O + H_2$. — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 3 g KHO in 200 g absolutem Alkohol langsam mit 200 g Oenanthol, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt, lässt 24 Stunden kalt stehen und destillirt dann den Alkohol ab. Zum Rückstande giebt man Wasser und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$, $C_{28}H_{50}O$ u. a. Kondensationsprodukte über, die man durch Destillation im Kohlensäurestrome und schliefslich im Vakuum trennt. Die wässerige Lösung der Kalisalze wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren trennt man durch Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck. Erst geht Oenanthsäure über und dann die Säure $C_{14}H_{26}O_2$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei längerem Stehen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 16, 211).

Flüssig, Siedet im Vakuum bei 275—280°.

12. Cimicinsäure $C_{15}H_{28}O_2$. *Vorkommen.* Frei, in der grauen Blattwanze (Rhaphigaster punctipennis, ILLIGEN) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (CARIUS, *A.* 114, 147). Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* 12, 557).

Krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmelzp.: 43,8—44,2°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze $Na.C_{15}H_{27}O_2$ und $K.C_{15}H_{27}O_2$ sind amorph, seifenartig. Das Ba-, Ca-, Mg-, Pb-Salz sind amorphe Niederschläge.

Das **Chlorid** $C_{15}H_{27}O.Cl$ ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen **Aethylester** $C_{15}H_{27}O_2.C_2H_5$ (CARIUS).

13. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$.

1. **Hypogäsäure** *Vorkommen.* Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von Arachis Hypogaea), neben Arachinsäure und Oelsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Axinsäure $C_{18}H_{28}O_2$ an der Luft (HOPPE, *J.* 1860, 324). — *Darstellung.* Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien Säuren in der kleinsten Menge heifsen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Arachinsäure. Das Filtrat wird im Wasserstoffstrome verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heifsem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrome) bleiben kleine Krystalle von Hypogäsäure (SCHRÖDER, *A.* 143, 22).

Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaïdinsäure übergeführt.

Salze: GÖSSMANN, SCHEVEN. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Körniger Niederschlag. — Cu.Ā$_2$ (bei 100°). Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$. Nicht flüchtiges Oel, sehr schwer löslich in Alkohol (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 234).

Gaïdinsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäsäure (CALDWELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 307). — *Darstellung.* Hypogäsäure wird mit gewöhnlicher HNO_3 erwärmt, bis NO_2-Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER, *A.* 143, 38).

Krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. — $Na.C_{16}H_{29}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt.

Aethylester $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$. Blätterig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Wird bei 9—10° fest (CALDWELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 310). Unzersetzt flüchtig.

Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrompalmitinsäure (S. 460) und alkoholischem Kali (SCHRÖDER, *A.* 143, 26).

Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure.

Dibromhypogäsäure $C_{16}H_{28}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ und (2 Atomen) Brom (SCHRÖDER, *A.* 143, 29).

2. **Physetölsäure.** Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, Physeter macrocephalus SHAW) (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 177).

Schmelzp.: 30°. Oxydirt sich an der Luft. Giebt bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. — $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$. Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das **Bleisalz** löst sich in Aether.

14. Säuren $C_{18}H_{34}O_2$.

1. **Oelsäure** (Oleïnsäure, Elaïnsäure). *Vorkommen.* An Glycerin gebunden (als Triolein) in den meisten flüssigen und festen Fetten (CHEVREUL, s. dessen *Recherches sur les corps gras* [1823], 75). Namentlich die fetten Oele (Baum-, Oliven-, Mandelöl, Thran) sind reich an Oelsäure. Grofse Mengen Oelsäure (Elaïn) werden als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen. Auch das Oel des Samens von Moringa aptera (Moringasäure) hält Oelsäure (ŻALESKI, *B.* 7, 1013). — *Darstellung.* Mandelöl wird mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei 100° digerirt und das ölsaure Blei durch Aether (oder bei 65° durch Alkohol vom spec. Gew. = 0,82 — SAUNDERS, *J.* 1880, 831) ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in Freiheit gesetzte Oelsäure wird mit $BaCl_2$ und überschüssigem NH_3 gefällt, der getrocknete Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, *A.* 57, 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei 0° filtrirt (resp. abgesogen) und dann an Blei oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Alkohol und Essigsäure): DAVID, *Fr.* 18, 622.

Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.: 14° (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei 14° (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation in Sebacin-, Essig-, Capryl- und Caprinsäure, CO_2, H_2O und Kohlenwasserstoffe. Lässt sich im Dampfstrome bei 250° unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, *Z.* 1866, 187). Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure hält sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbirt lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Palmitinsäure (VARRENTRAPP, *A.* 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, namentlich Korksäure. Geht durch wenig salpetrige Säure in feste Elaïdinsäure über. Wird beim Schütteln mit Vitriolöl zu Oxyoleïnsäure $C_{18}H_{34}O_3$ oxydirt. Oelsäure und Elaïdinsäure werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 200—210° zu Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ reducirt (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579).

Die ölsauren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und namentlich in Aether (Unterschied von den Salzen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$) (CHEVREUL). Die Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTRAPP. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Krystallisirt aus absolutem (nicht aus wasserhaltigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei 12°; in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) bei 13°; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl abgeschieden. Die medicinische Seife (Sapo medicatus), aus Olivenöl und Natronlauge bereitet, besteht wesentlich aus ölsaurem Natrium (mit 7 % Na_2O und 3 % H_2O). — $K.C_{18}H_{33}O_2$. Durchsichtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist (0,821) bei 10° und in 4 Thln. kaltem Wasser (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich in 29,1 Thl. siedendem Aether. — $Mg.\bar{A}_2$. Körnchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Pulver, löslich in Alkohol und Aether. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Backt bei 100° zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). — $Zn.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Pulverig; schmilzt bei 80° zum gelben Oel (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der Apotheken (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum gröfsten Theile aus ölsaurem Blei. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.CH_3$. Oel; spec. Gew. = 0,879 bei 18°. Geht durch salpetersaures Quecksilberoxydul in Elaïdinsäuremethylester über (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 299).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.C_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 0,871 bei 16° (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 298).

Monooleïn $C_{21}H_{40}O_4 = C_3H_5(OH)_2(C_{18}H_{33}O_2)$. *Bildung.* Bei 18stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 79). — Gelbliches Oel. Spec. Gew. = 0,947 bei 21°. Erstarrt langsam bei 15—20°.

Dioleïn $C_{39}H_{72}O_5 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_2)_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 0,921 bei 21°. Beginnt bei 10—15° zu krystallisiren (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 81).

Trioleïn $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *Bildung.* Aus Glycerin und überschüssiger Oelsäure bei 240° (BERTHELOT, *chim. organ. synth,* 2, 81). Das gebildete Oleïn wird, wie immer, mit Kalk und Aether gereinigt und die genügend koncentrirte ätherische Lösung mit 8—10 Vol. Weingeist gefällt.

Flüssig. Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei 100° sehr langsam verseift. Bleibt Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das Trioleïn allein unverseift zurück.

Mannitandioleïn $C_{42}H_{76}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{33}O)_2O_5$. Wachsartig (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 192).

Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholischem Kali (OVERBECK, *A.* 140, 47).

Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich krystallisirt. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali bei 100° Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$.

Dibromölsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 56).

Dickes Oel, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilösung wirkt erst bei 160° ein.

Elaïdinsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf reine Oelsäure (BOUDET, *A.* 4, 11; LAURENT, *A.* 28, 253; MEYER, *A.* 35, 174). Auch das ölsaure Glycerin (Trioleïn) wird durch salpetrige Säure in festes elaïdinsaures Glycerin übergeführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure.

Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.: 44—45° (MEYER). Destillirt fast unzersetzt. Reagirt stark sauer. In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich direkt mit Brom. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Palmitinsäure.

Salze: MEYER. — $Na.C_{18}H_{33}O_2$. Blättchen; zerfällt beim Stehen mit Wasser in NaHO und Schuppen des Salzes $Na.C_{18}H_{33}O_2 + C_{18}H_{34}O_2$. — $Ba.\bar{A}_2$ und $Pb.\bar{A}_2$ werden als Niederschlag erhalten. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in Wasser, Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.

Methylester $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.CH_3$. Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT, *A.* 28, 256).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_2 = C_{18}H_{33}O_2.C_2H_5$. Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht unzersetzt bei etwas über 370° (LAURENT, *A.* 28, 255).

Trielaïdin $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, *A.* 35, 177); 38° (DUFFY, *J.* 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in Aether.

2. **Säure aus Stearinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von bromstearinsaurem Silber mit Wasser (OUDEMANS, *J.* 1863, 335).

Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter löslich in Alkohol als Elaïdinsäure.

3. **Jodstearidensäure** $C_{18}H_{33}JO_2$. *Bildung.* Aus Ricinölsäure $C_{18}H_{34}O_3$, Wasser, Phosphor und Jod bei 100° (CLAUS, *B.* 9, 1917).

Oel; geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

15. Säure $C_{19}H_{36}O_2$.

Döglingsäure. *Vorkommen.* Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestandtheil des Döglingthrans (SCHARLING, *J.* 1847/48, 567). — *Darstellung.* Man verseift den Thran mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus.

Gelbes Oel, erstarrt einige Grade über 0°. — $Ba(C_{19}H_{35}O_2)_2$. Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

Aethylester $C_{21}H_{40}O_2 = C_{19}H_{35}O_2.C_2H_5$. Oelig (SCHARLING, *J.* 1847/48, 568).

16. Säuren $C_{22}H_{42}O_2$.

Erucasäure. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im fetten Oel des schwarzen und weifsen Senfsamens (DARBY, *A.* 69, 1). Im Rüböl (von Brassica napus; WEBSKY, *J.* 1853, 443). Im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, *B.* 4, 442). — *Darstellung.* Rüböl wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste erucasaure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41).

Krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, *A.* 127, 184). Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schmelzendem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige Säure in die isomere Brassidinsäure über. Erucasäure und Brassidinsäure geben mit HJ und P bei 200—210° Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). — $Na.C_{22}H_{41}O_2$ (WEBSKY, *J.* 1853, 444). — $Ba.\bar{A}_2$. Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel Weingeist in Warzen (DARBY; OTTO). — $Pb.\bar{A}_2$. Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in heifsem. Löst sich sehr leicht in heifsem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — $Ag.\bar{A}$ (DARBY).

Bromerucasäure $C_{22}H_{41}BrO_2$. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 50).

Fest; Schmelzp.: 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140—150° in Behenolsäure über.

Dibromerucasäure $C_{22}H_{40}Br_2O_2$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und Brom (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 44).

Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nicht bei Siedehitze, wohl aber bei 150°, ein.

Brassidinsäure. *Bildung.* Erucasäure wird mit verd. HNO_3 so lange auf 60—70° erhitzt, bis Gasentwickelung eintritt, und dann sofort abgekühlt (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 54; vgl. WEBSKY, *J.* 1853, 444). Nach FITZ (*B.* 4, 444) lässt man durch die geschmolzene Säure einige Sekunden lang salpetrige Säure streichen.

Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 60° (H.), 56° (F.). Verbindet sich direkt mit Brom. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Erucasäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728).

Salze: HAUSSKNECHT. — $Na.C_{22}H_{41}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Das Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz ist in warmem Aether äufserst schwer löslich.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Säuren von der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$ entstehen: 1. durch Anlagerung von CO_2 an die Metall-(Natrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}. $C_2HNa + CO_2 = C_3HO_2.Na$. — 2. Durch Behandeln von substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}Cl_2O_2$ oder $C_nH_{2n-3}ClO_2$ mit alkoholischem Kali. $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$ und $C_{16}H_{30}Br_2O_2 - 2HBr = C_{16}H_{28}O_2$. — 3. Durch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals C_nH_{2n-1} in 1 Mol. Essigsäure: $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ (siehe Diallylessigsäure).

Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ nehmen direkt Haloïde (zwei und vier Atome) auf, ebenso Haloïdsäuren und (zwei Atome) Wasserstoff, doch gelingt es nur selten, eine Addition von vier Atomen Wasserstoff zu bewirken.

Die höheren Homologen $C_nH_{2n-4}O_2$ liefern bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit gleichem Kohlenstoffgehalt und daneben (zweibasische) Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, sowie aldehydartige Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ mit halb so viel Kohlenstoff im Molekül. $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3$.

1. Propiolsäure (Propargylsäure, Acetylencarbonsäure) $C_3H_2O_2 = CH \vdots C.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von Acetylendicarbonsäure oder des sauren Kaliumsalzes dieser Säure mit Wasser (BANDROWSKY, *B.* 13, 2340). $C_4H_2O_4 = C_3H_2O_2 + CO_2$. — Die

freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4 und Aether abgeschieden, erstarrt bei 4° zu langen, seideglänzenden Krystallen, die bei 6° schmelzen. Siedet unter Zersetzung gegen 144° (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701). Riecht stark nach Eisessig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Natriumamalgam zu Propionsäure reducirt. Verbindet sich mit Brom zu Dibromakrylsäure (Schmelzp.: 85°). Verbindet sich äufserst leicht mit HCl, HBr, HJ zu β-Chlorakrylsäure u. s. w. Giebt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen anfangs grünen, bald jedoch braunen, amorphen Niederschlag, welcher beim Erwärmen explodirt. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen seideglänzenden, schuppig-krystallinischen Niederschlag, der bald gelb wird und durch Erwärmen oder Schlagen explodirt. Die freie Säure reducirt Sublimat- und Platinchloridlösungen in der Wärme; aus $AgNO_3$ scheidet sie einen Silberspiegel ab. — Die Salze krystallisiren, sind in Wasser äufsert löslich und zersetzen sich sehr leicht. Das Kaliumsalz spaltet sich bei längerem Kochen in CO_2, Acetylen und K_2CO_3.

Aethylester $C_5H_6O_2 = C_3HO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man schliefst je 5 g Propargylsäure mit 15 g Alkohol und 12 g Vitriolöl in ein Rohr ein, das man mit einem Tuche umwickelt und 40 Minuten lang in siedendem Wasser stehen lässt. Der Röhreninhalt wird dann mit Wasser versetzt, die ölige Schicht abgehoben und die wässerige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt die Oelschicht mit dem ätherischen Auszug und destillirt (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701; BAEYER, *B.* 18, 677).

Heftig nach Meerrettig riechendes Oel. Siedep.: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bewirkt in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfernitrat einen weifsen, krystallinischen Niederschlag, in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen grüngelben, aus Oktaëdern bestehenden Niederschlag (BANDROWSKI). Die Kupferverbindung des Aethylesters ist amorph, schwach orangegelb. Man erhält sie durch Uebergiefsen von 1 Thl. des Aethylesters mit 1000 Thln. Wasser und Zusatz von ammoniakalischer Kupferoxydullösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht (BAEYER). Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Aethylesters mit Kali und rothem Blutlaugensalz entsteht Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4$.

Chlorpropiolsäure $C_3HClO_2 = CCl : C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β_2-Dichlorakrylsäure mit Barytwasser auf 65—70° entsteht chlorpropiolsaures Baryum (WALLACH, *A.* 203, 92). $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$. Das Baryumsalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure in Aether aufgenommen.

Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser. Es explodirt beim Erwärmen, durch koncentrirte H_2SO_4 und durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen C_2HCl.

Brompropiolsäure $C_3HBrO_2 = CBr : C.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat (JACKSON, HILL, *B.* 11, 1675). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$ (Ameisensäure).

Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Prismen; aus Wasser wird sie in wasserhaltigen Krystallen erhalten (HILL, *Am.* 3, 121). Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in $CHCl_3$ und C_6H_6, weniger in CS_2 und noch weniger in Ligroïn. Sehr unbeständig; lässt sich aber durch Erhitzen auf 100° theilweise unzersetzt sublimiren. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Bromacetylen. $C_3H_2BrO_2 = C_2HBr + CO_2$. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem Baryt werden dieselben Produkte und daneben viel Malonsäure $C_3H_4O_4$ erhalten. Verbindet sich leicht mit Haloïden und Haloïdsäuren.

$Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (?). Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; Aether schlägt, aus der alkoholischen Lösung, das Salz mit $1H_2O$ nieder (HILL). Zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $Ba(C_3BrO_2)_2 + H_2O = CO_2 + BaCO_3 + 2C_2HBr$. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag: zersetzt sich schon in der Kälte unter Abscheidung von Bromacetylensilber. $Ag.C_3BrO_2 = C_2BrAg + CO_2$. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen auf 100° (H.).

Verbindung mit $\alpha\beta$**-Dibromakrylsäure** $C_6H_3Br_3O_4 = C_3HBrO_2.C_3H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten; wird leichter erhalten durch vorsichtiges Eintragen, in der Kälte, von 100 Thln. Mucobromsäure in 70 Thln. KHO und 400 Thln. Wasser (HILL, *Am.* 3, 117). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus.

Grofse, monokline(?) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird leicht in die Komponenten zerlegt; aus der wässerigen Lösung wird durch Bleiacetat Dibromakrylat gefällt. Eine mit $BaCO_3$ neutralisirte Lösung der Verbindung giebt, bei freiwilligem Verdunsten, zunächst Krystalle des Dibromakrylates.

2. Tetrolsäure $C_4H_4O_2 = CH_3.C : C.CO_2H$.

Bildung. Beim Kochen von β-Chlorcrotonsäure $CH_3.CCl:CH.CO_2H$ mit über-

schüssiger Kalilauge (GEUTHER, *Z.* 1871, 245). Beim Erhitzen von β-Chlor-β-Crotonsäure mit Kalilauge (von 7%) auf 125—135° (FRIEDRICH, *A.* 219, 319, 342). Allylennatrium C_3H_3Na verbindet sich heftig mit CO_2 zu tetrolsaurem Natrium (LAGERMARK, *Ж.* 12, 290). Allylenchlorid-Natrium absorbirt langsam CO_2 unter Bildung von Tetrolsäure (PINNER, *B.* 14, 1081). — *Darstellung.* 50 g roher β-Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Acetylessigäther) werden drei Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade, am Kühler, gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit H_2SO_4 an und destillirt Chlorisocrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand entzieht man durch alkoholfreien Aether die Tetrolsäure (KAHLBAUM, *B.* 12, 2338). Dieselbe wird aus CS_2 umkrystallisirt (FRIEDRICH).

Kompakte, breite Tafeln. Schmelzp.: 76°; Siedep.: 203°. Sublimirt leicht (K.); schwer und unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt bei 211° (bei der Dampfdichtebestimmung) glatt in CO_2 und Allylen C_3H_4. Verbindet sich direkt mit zwei Atomen Brom (LAGERMARK) und mit vier Atomen Chlor (PINNER). Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht β-Chlorcrotonsäureester. Zerfällt mit koncentrirter wässeriger Kalilösung, bei 105°, fast völlig in CO_2, Aceton und etwas Essigsäure (FRIEDRICH, *A.* 219, 365). Liefert mit $KMnO_4$: CO_2, Oxalsäure und Essigsäure (FRIEDRICH).

Die Salze sind bis auf das Silber- und Quecksilbersalz leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie reduciren, schon in der Kälte, Gold- und Quecksilberoxydullösungen (LAGERMARK). — $NH_4.C_4H_3O_2$. Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.: 145°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. Zerfliefslich. — $Na.\bar{A}$. Krystallinisch. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Flache Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln; verpufft beim Erhitzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Besenförmige, kleine Prismen (aus absolutem Alkohol: charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (FRIEDRICH). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von 92%) bei 15°. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von 92%) bei 20°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + xH_2O$. Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt schon in der Kälte in CO_2 und Allylensilber.

Die Darstellung eines Aethylesters gelingt nicht (LAGERMARK).

Chlorid $C_4H_3O.Cl$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem abgekühlten Gemisch von Aether und PCl_5 (LAGERMARK, *Ж.* 12, 297).

Flüssig; raucht an der Luft. Sehr unbeständig; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat Aethylchlorid. $C_4H_3OCl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na.C_4H_3O_2$.

3. Säure $C_5H_6O_2$.

Bildung. Bei der Oxydation von Terpentinöl durch HNO_3; findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure (ROSER, *B.* 15, 293).

Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Wasser.

4. Säuren $C_6H_8O_2$.

1. **Sorbinsäure** $C(C_3H_7).C(CO_2H)$ (?). *Vorkommen.* Im Safte der unreifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* 110, 129). — *Darstellung.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig neutralisirt, durch Koncentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit H_2SO_4 zerlegt. Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen zu zerstören.

Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.: 134,5°. Siedet bei 228° unter Zersetzung; lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Fast unlöslich in kaltem, mäfsig löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Natriumamalgam Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$. Eine Lösung von Sorbinsäure in CS_2 nimmt zwei und vier Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 459), mit HJ entsteht aber Jodcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$.

$Ca(C_6H_7O_2)_2$. — $Ba(C_6H_7O_2)_2$. Silberglänzende Schuppen. In siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

Die oben angeführte, rationelle Formel der Sorbinsäure entwickelt MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 577) auf Grund des Verhaltens dieser Säure bei der Esterbildung.

Aethylester $C_8H_{12}O_2 = C_6H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 195,5° (HOFMANN, *A.* 110, 137).

Das **Chlorid** entsteht aus der Säure und PCl_5 (HOFMANN, *A.* 110, 138).

2. **Isosorbinsäure** $(CH_3)_2.CH.C:C.CO_2H$. *Bildung.* Isopropylacetylennatrium $(CH_3)_2.CH.C:C.Na$ verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELTEKOW, Ж. 11, 125). Da dem Isopropylacetylennatrium die Verbindung C_5H_9Na beigemengt ist, so entsteht, neben Isosorbinsäure, eine Säure $C_6H_{10}O_2$, die bisher nicht von Ersterer getrennt werden konnte.

Flüssig. Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu $C_6H_{10}Br_2O_2$.

3. **Säure aus Brenzterebinsäure.** *Bildung.* Die Säure $C_6H_8Br_2O_2$ (aus Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MIELCK, *A.* 180, 56).

Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 93—96°. Mi Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_7O_2)_2$ ist amorph.

5. Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende, gesättigte, wässerige Lösung von Benzoësäure, neben Benzylalkohol und einem krystallisirten Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (HERRMANN, *A.* 132, 75). Während der Reaktion ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten.

Baldrianartig, äufserst widerlich riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Säure. Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Luft.

Der **Aethylester** $C_7H_9O_2.C_2H_5$ ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unangenehmen Geruch an (HERRMANN, *A.* 132, 80).

6. Säuren $C_8H_{12}O_2$.

1. **Diallylessigsäure** $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Allylaceton und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigsäureäthylester mit koncentrirter wässeriger Kalilauge (WOLFF, *A.* 201, 49; REBOUL, *Bl.* 29, 228). $CH_3.COC(C_3H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH(C_3H_5)_2.CO_2K + CH_3.CO_2K + C_2H_5(OH)$. Diallylmalonsäure $C(C_3H_5)_2(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 173). Beim Behandeln einer alkoholischen (durch H_2SO_4 sauer gehaltenen) Lösung von Joddiallylessigsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (SCHATZKY, Ж. 17, 79).

Unangenehm riechendes Oel; Siedep.: 221—222° (W.), 219—220° (C., B.), 224—226° (R.); spec. Gew. = 0,9578 bei 13° (R.); = 0,9495 bei 25°/17,5°. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumpermanganat zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Tricarballylsäure (W.). Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu dem Anhydrid $C_8H_{13}BrO_2$ der Säure $C_8H_{15}BrO_3$. Brom, in eine Lösung von Diallylessigsäure eingetragen, erzeugt das Anhydrid $C_8H_{11}Br_3O_2$ der Säure $C_8H_{13}Br_3O_3$ (HJELT, *A.* 216, 73).

$Ca(C_8H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Feine Blättchen, in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (W.). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,41 Thle. und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

Aethylester $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{11}O_2.C_2H_5$. Siedep.: 195° (REBOUL, *Bl.* 29, 228).

Joddiallylessigsäure $C_8H_{11}JO_2 = CJ(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von 17 g Diallyloxalsäure $OH.C(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit 45 g rauchender Jodwasserstoffsäure (SCHATZKY, Ж. 17, 78). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich rasch.

2. **Suberencarbonsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$ mit Natronlauge (SPIEGEL, *A.* 211, 119).

Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 53—54°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt begierig Brom auf. Wird von Natriumamalgam in Suberancarbonsäure $C_8H_{14}O_2$ übergeführt.

7. Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid der Campholaktonsäure $C_9H_{16}O_3$, bei wiederholtem Destilliren von Camphansäure (WORINGER, *A.* 227, 7). $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{14}O_2 + CO_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt camphansaüres Baryum mit wenig Wasser, im Rohr, auf 200°, säuert das Produkt mit H_2SO_4 an und destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus, um Campholakton zu entfernen. Die Sodalösung wird dann angesäuert und mit H_2SO_4 ausgeschüttelt. — Flüssig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und in heifsem Wasser. Wandelt sich bei einigem Stehen, schneller beim Kochen, in das isomere Anhydrid der Campholaktonsäure um.

$Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Scheidet sich, beim Eindampfen, auf der Oberfläche der Lösung in dendritisch verzweigten Nädelchen ab. In kaltem Wasser ziemlich löslich, weniger in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

8. Säuren $C_{10}H_{16}O_2$.

1. **Camphinsäure.** *Bildung.* Beim Einleiten von (20—25 l) Luft in eine kochende Lösung von Natriumcampher $C_{10}H_{15}NaO$ (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Camphersäure (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70). $C_{10}H_{15}NaO + O = C_{10}H_{15}NaO_2$.

Zähe Masse, schwerer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in CS_2, Aether und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung: $[\alpha]_D = +15°45'$. Wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fast fest, hart und brüchig. Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat Camphersäure, neben wenig Essigsäure und Toluylsäure(?). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Campher $C_{10}H_{16}O$, neben Camphren $C_9H_{14}O$ (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$ (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem Alkohol, C_6H_6, $CHCl_3$.

2. **Campholensäure.** *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim. $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}N + H_2O$. Um die Säure zu erhalten, kocht man das Nitril anhaltend mit alkoholischem Kali, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2070).

Flüssig. Siedep.: 254—255°. Unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 250° entsteht Isocampheroxim $C_{10}H_{17}NO$ (Schmelzp.: 125°).

Identisch mit Oxycampher (aus β-Dibromcampher)(?) (s. Campher).

9. Säuren $C_{11}H_{18}O_2$.

1. **Undecolsäure.** *Bildung.* Aus Undecylensäurebromid $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ (S. 486) und alkoholischem Kali bei 180° (KRAFFT, *B.* 11, 1414).

Dünne Blättchen; Schmelzp.: 59,5°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Giebt beim Schmelzen mit Kali Oenanthsäure(?) und beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

$Ca(C_{11}H_{17}O_2)_2 + H_2O$. — $Ba(C_{11}H_{17}O_2)_2$. Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser von 15,5°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_2$.

2. **Diäthenyläthylisopropylessigsäure** (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO, bei 160°, über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 324). — Flüssig. Siedep.: 270—280°.

10. Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$. *Bildung.* Man leitet (2 Mol.) Chlor durch, auf 100° erhitzte, Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, *A.* 202, 175).

Gelbliches Oel. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°. Wird durch NO_2 nicht fest. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure die PETTENKOFER'sche Reaktion.

Dibrommyristolsäure $C_{14}H_{22}Br_2O_2$. *Bildung.* Das Additionsprodukt von Brom an Myristolsäure $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in HBr und ölige Dibrommyristolsäure, welche beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wieder in Myristolsäure übergeht (MASINO, *A.* 202, 177).

11. Diamenylvaleriansäure $C_{15}H_{26}O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Amenylvaleriansäure $C_{10}H_{18}O_2$, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über ein Gemenge von Natriumisoamylat $C_5H_{11}ONa$ und Natriumisovalerianat $C_5H_9O_2Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 304). — Flüssig. Siedep.: 300—306°.

12. Säuren $C_{16}H_{28}O_2$.

1. **Palmitolsäure.** *Bildung.* Aus Bromhypogäsäure $C_{16}H_{29}BrO_2$ (oder aus beiden Dibrompalmitinsäuren $C_{16}H_{30}Br_2O_2$) (S. 464) und alkoholischem Kali bei 170—180° (SCHRÖDER, *A.* 143, 27).

Feine seideglänzende Nadeln. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Schmelzp.: 42°. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung: $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4$ (Palmitoxylsäure) $+ C_8H_{14}O_4$ (Korksäure) $+ C_8H_{14}O_3$ (Korksäurealdehyd).

$Ba(C_{16}H_{27}O_2)_2$. Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer koncentrirten Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; scheidet sich aus kochendem absolutem Alkohol als glänzende körnig-krystallinische Masse aus. — $Ag.C_{16}H_{27}O_2$. Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

Brompalmitolsäure $C_{16}H_{27}BrO_2$. *Bildung.* Aus Tribromstearinsäure und alkoholischem Kali (SCHRÖDER, *A.* 143, 31). — Fest. Schmelzp.: 31°.

12. **Leinölsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Leinöl (SACC, *A.* 51, 213; SCHÜLER, *A.* 101, 252). Im Mohnöl (OUDEMANS, *J.* 1858, 304). — *Darstellung.* Man verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit $CaCl_2$. Dem Niederschlage wird das leinölsaure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst Letztere in Alkohol, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Aether um (SCHÜLER).

Schwach gelbliches Oel; bleibt bei —18° flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei 14°. Liefert mit salpetriger Säure kein festes Produkt. Oxydirt sich an der Luft zu einer harzigen Säure $C_{16}H_{28}O_6$ und zuletzt zu neutralem Linoxyn $C_{32}H_{54}O_{11}$ (MULDER, *J.* 1865, 324). Von Salpetersäure wird Leinölsäure zu Korksäure oxydirt (SACC). Die Salze der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterlässt an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure $C_{16}H_{26}O_5$. Brom wirkt heftig auf Leinölsäure ein, unter Entbindung von HBr. Kalter Alkohol entzieht dem Reaktionsprodukte ein Oel, während die Säure $C_{16}H_{26}Br_4O_4$ (= $C_{16}H_{22}Br_4O_2 + 2H_2O$) zurück bleibt. Diese krystallisirt aus kochendem Alkohol in Blättchen (SÜSSENGUTH, *Z.* 1865, 563).

13. **Elaeomargarinsäure** $C_{17}H_{30}O_2$. *Vorkommen.* An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im Oel der Samen von Elaeococca vernicia (CLOËZ, *Bl.* 26, 286 u. 28, 24).

Rhombische Tafeln, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp.: 48°. Wird an der Luft harzig durch Sauerstoffabsorption. Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der isomeren Elaeostearinsäure aus, die bei 71° schmilzt. War das Elaeococcaöl dem Lichte ausgesetzt, so enthält es elaeostearinsaures Glycerin.

Elaeomargarinsäure und Elaeostearinsäure verwandeln sich beim Erhitzen, in mit Wasserstoff gefüllten Röhren, auf 175—180° in die isomere, flüssige Elaeolsäure (CLOËZ, *J.* 1878, 738).

14. **Stearolsäure** $C_{18}H_{32}O_2$. *Bildung.* Aus Bromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ oder den beiden Dibromstearinsäuren $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 100° (OVERBECK, *A.* 140, 49).

Krystallisirt aus Alkohol in langen Prismen. Schmelzp.: 48°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. In Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heifsem leicht löslich. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$, Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$ und Azelaïnsäurealdehyd $C_9H_{16}O_3$. LIMPACH (*A.* 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, aufser Stearoxylsäure und Azelaïnsäure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen Azelaïnsäurealdehyd. Beim Schmelzen mit Kali, in niederer Temperatur, entsteht eine bei 21° schmelzende Säure $C_{16}H_{30}O_2$ (Hypogäsäure?) und beim Schmelzen bei möglichst hoher Temperatur Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$ (MARASSE, *B.* 2, 359). — Die Salze der Stearolsäure krystallisiren gut.

Salze: OVERBECK. — $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$. Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. — $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ wird aus wässeriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich aus kochendem Alkohol krystallinisch aus. — $Ag.C_{18}H_{31}O_2$. Körniger Niederschlag.

15. **Behenolsäure** $C_{22}H_{40}O_2$. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und alkoholischem Kali bei 140—150° (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41).

Nadeln; Schmelzp.: 57,5°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit zwei und vier Atomen Brom. Giebt mit rauchender Salpetersäure Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$, Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$ und den öligen Aldehyd $C_{11}H_{20}O_3$.

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2 + 3H_2O$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol. — $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$. In Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. **Terebentilsäure** $C_8H_{10}O_2$. *Bildung.* Die Dämpfe von Terpin $C_{10}H_{16}.2H_2O$ werden bei 400° über Natronkalk geleitet (PERSONNE, *A.* 100, 253).

Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Schmelzp.: 90°; Siedep.: 250°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sublimirt in Blätteln. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das Bleisalz ist ein Gummi.

Diese Säure konnte von HEMPEL (*A.* 180, 86) nicht erhalten werden.

2. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 309). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

3. Triäthenyläthylisopropylessigsäure $C_{13}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei 160° (LOOS, A. 202, 324). — DicköIig. Siedep.: 280—300°.

X. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$.

Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$, welche die Gruppe $CH_2.OH$ enthalten, gehen bei der Oxydation zunächst in die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ über: $CH_2(OH).CH_2(OH) + O_2 = CH_2(OH).COOH + H_2O$. Auch bei der Oxydation von sekundären und sekundär-tertiären Glykolen können Oxysäuren gebildet werden, aber natürlich nur mit einer kleineren Anzahl Kohlenstoffatome als im Glykol (S. 268). Eine kohlenstoffreichere Säure entsteht, wenn die Haloïdäther der Glykole mit KCy behandelt werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerlegt wird: $CH_2(OH).CH_2Cl + KCN = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$ und $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. — Die tertiären Alkohole $C_nH_{2n}O$ geben bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte Oxysäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.

$$(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH{:}CH_2 + O_5 = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\rangle C(OH).CH_2.CH{:}CH_2 + O_5 = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\right\rangle C(OH).CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O.$$

Aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen die Oxysäuren: 1. beim Kochen der halogensubstituirten Fettsäuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd). $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = CH_2(OH).CO_2Ag + AgCl$ oder einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (S. 442). 2. Aus den Amidosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 = CH_2(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$. 3. Durch Oxydation von Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$, welche tertiär gebundenen Kohlenstoff R_3CH enthalten, mit alkalischer Chamäleonlösung. $(CH_3)_2.CH.CO_2H + O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H$. Es lagert sich hierbei Sauerstoff an das einzelne Wasserstoffatom an.

Ketone und Aldehyde verbinden sich mit genau 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxysäuren. $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$. — $(CH_3)_2.CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Diese Nitrile werden, bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure, in NH_3 und die Oxysäure zerlegt. Mit (genau) 1 Mol. Ammoniak verbinden sich diese Nitrile leicht zu Nitrilen der Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$.

Einbasisch-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser) und gehen in Oxysäuren über. $CH_3.CO.CO_2H + H_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H$.

Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder (eines Gemisches von Zink und Alkyljodid) auf Oxalsäureester wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + C_3H_7.J + Zn_2 = \begin{matrix}C(ZnJ)(C_3H_7).OZn.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix}C(ZnJ)(C_3H_7).OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH(C_3H_7).OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + HJ + C_2H_6 + 2ZnO.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}CO.OC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2C_3H_7.J + 3Zn = \begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnJ_2 + ZnO \text{ und}$$

$$\begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OZnC_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}C(C_3H_7)_2.OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix} + ZnO + C_2H_6.$$

Die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ entstehen auch beim Erhitzen von Oxymalonsäure und deren Homologen. $CH_3.C(OH).(CO_2H)_2 = CH_3.CH(OH).CO_2H + CO_2$.

Da in den Oxysäuren das eine Hydroxyl an ein Alkoholradikal gebunden ist, so sind diese Säuren halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom (im Carboxyl) wird leicht durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch Säuren

als durch Basen (Alkoholwasserstoff). Die Säuren enthalten zwei verschieden vertretbare Wasserstoffatome; man bezeichnet sie deshalb als zweiatomige Säuren. Bei der Einführung von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester: $CH_2(OH).CO_2.CH_3$, welche schon durch Wasser in Alkohole und die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ zerlegt werden. Tritt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultiren Aethersäuren, z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, die sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst nicht durch Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxysäure und Alkyljodid zerlegt.

Sind endlich beide Wasserstoffatome in den zwei Hydroxylen durch Alkyle ersetzt, so erhält man Aetherester, z. B. $CH_2(OCH_3).CO_2.CH_3$, welche sich unzersetzt mit Wasser verflüchtigen und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzterem Falle Alkohole und Aethersäuren. $CH_2(OCH_3).CO_2CH_3 + KHO = CH_3(OH) + CH_2(OCH_3)CO_2K$. Die Aetherester absorbiren, in der Kälte, nur 1 Molekül Bromwasserstoff. Dieser Bromwasserstoff bewirkt in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, die Bildung von Aethersäure (FÖLSING, *B.* 17, 485). $CH_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HBr = C_2H_5Br + CH_3O.CH_2.CO_2H$. Es wird also erst das Alkoholradikal aus der Carboxylgruppe ausgetrieben. Die gebildete Aethersäure absorbirt nun wieder HBr, und jetzt entweicht auch das zweite Alkoholradikal. $CH_3O.CH_2.CO_2H + HBr = CH_3Br + OH.CH_2.CO_2H$.

Das Hydroxyl der Alkoholgruppe unterliegt denselben Umwandlungen wie in den Alkoholen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt. I. $CH_2(OH).CO_2H + HJ = CH_2J.CO_2H + H_2O$. — II. $CH_2J.CO_2H + HJ = CH_3.CO_2H + J_2$. Die Oxysäuren werden dadurch in die Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ übergeführt.

Die Ester $OH.C_nH_{2n}.CO_2.R$ der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ entstehen durch Zusammenbringen von Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit Alkoholen und durch Erhitzen der Natriumsalze dieser Säuren mit dem Ester der entsprechenden haloïdsubstituirten Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und Alkohol. Um also z. B. Glykolsäureäthylester darzustellen, erhitzt man glykolsaures Natrium mit Chloressigsäureäthylester und Aethylalkohol.

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + OH.CH_2.CO_2.Na + C_2H_5.OH = 2OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Die gebildeten Ester verhalten sich wie die Ester der einbasischen Säuren: beim Kochen mit fixen Alkalien werden sie verseift, mit NH_3 liefern sie Amide:

$$OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = OH.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

Die Aethersäuren $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$ gewinnt man durch Behandeln der halogensubstituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Natriumalkoholaten:

$$CH_2Cl.CO_2H + C_2H_5O.Na = C_2H_5O.CH_2.CO_2H + NaCl.$$

Verwendet man, statt der gechlorten (gebromten u. s. w.) Säuren, deren Ester, so resultirt natürlich ein Ester der Aethersäure:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_5H_{11}O.Na = C_5H_{11}O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Diese Reaktion gelingt auch, wenn man Salze von Säuren $C_nH_{2n}O_2$, statt der Natriumalkoholate, anwendet. Man erhält dann Ester von Säureverbindungen der Säuren $C_nH_{2n}O_3$:

$$CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_3H_5O_2.Na = C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NaCl.$$

Während sich die Aethersäuren z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, wie kräftige Säuren verhalten und durch Kochen mit Alkalien nicht zerfallen, werden die Ester der Säureverbindungen, durch Alkalien, natürlich leicht zerlegt:

$$C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2NaOH = OH.CH_2.CO_2.Na + C_3H_5O_2.Na + C_2H_5.OH.$$

Verbindungen von Estern der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit Salpetersäure entstehen leicht beim Auflösen dieser Ester in einem Gemisch von koncentrirter Salpetersäure und Vitriolöl. $OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_3 = NO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$.

Der zweifache Charakter der Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ als Alkohole und als Säuren macht sich auch in dem Verhalten der Chloride dieser Säuren in auffallender Weise geltend. Behandelt man nämlich die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit zwei Molekülen PCl_5, so entstehen Säurechloride. $CH_2(OH).CO.OH + 2PCl_5 = CH_2Cl.COCl + 2POCl_3 + 2HCl$. Diese Chloride regeneriren aber mit Wasser nicht die ursprünglichen Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, sondern liefern gechlorte Fettsäuren. $CH_2Cl.COCl + H_2O = CH_2Cl.CO.OH + HCl$. Ebenso werden bei der Einwirkung von Alkoholen Ester der gechlorten Fettsäuren (und nicht der Oxysäuren) erhalten. $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = CH_2Cl.CO.OC_2H_5 + HCl$. Der Unterschied ist eben der, dass einmal, neben dem Chlor, sich Wasserstoff, das andere Mal Sauerstoff befindet.

Die Gruppe — COCl ist genau dieselbe, wie in den Chloriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$, und die Umsetzungen erfolgen daher ganz wie bei den Säurechloriden $C_nH_{2n+1}.COCl$. Die Gruppe — CHCl entspricht einem Alkylchlorid, welches sich bekanntlich nur schwer mit Wasser oder Alkohol umsetzt, leichter mit Salzen.

Säurechloride von der Formel $OH.C_nH_{2n}.COCl$ sind fast gar nicht bekannt (siehe Glykolsäure S. 505). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf die Säuren $C_nH_{2n}O_3$ werden aber beide Hydroxyle auf einmal durch Chlor ersetzt. Nur wenn der Wasserstoff des Hydroxyls in der Gruppe $OH.C_nH_{2n}$ durch Radikale vertreten ist, können Säurechloride leicht dargestellt werden. $C_2H_5O.CH_2.CO.OH + PCl_5 = C_2H_5O.CH_2.COCl + HCl + POCl_3$. Der Chlorphosphor wirkt nur schwer auf Verbindungen von der Form $C_2H_5O.CH_3$ ein. Die Aethersäuren, wie z. B. $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$, verhalten sich, in diesem Falle und in manchen anderen Reaktionen, durchaus wie einbasische Säuren.

Bei der Esterbildung der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ ist zu berücksichtigen, dass diese Säuren sich nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit Säuren direkt verbinden, und dass, in höherer Temperatur, diese Säuren Wasser ausscheiden und Anhydride bilden. Je nach der Art, wie die Carboxylgruppe und das Hydroxyl gebunden sind, werden sich die Säuren wie primäre, sekundäre oder tertiäre Säuren und Alkohole verhalten (MENSCHUTKIN, Ж. 14, 62). So ist für die Bildung von Isobutylester bei 155°:

Glykolsäure $OH.CH_2.CO_2H$	der Grenzwerth	= 67,67
Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$	„	= 68,01
Dimethoxalsäure $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$	„	= 64,61.

Während in der Glykolsäure die Carboxylgruppe an primär gebundenem Kohlenstoff haftet und in der Dimethoxalsäure an tertiär gebundenem Kohlenstoff, ändert sich der Grenzwerth der Esterbildung doch nur unbedeutend.

Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Essigsäure auf 155° beträgt der Grenzwerth für:

Glykolsäure	— 49,22 % der angewandten Essigsäure
Milchsäure	— 56,48
Dimethoxalsäure	— 12,06 (?).

Weil die Dimethyloxalsäure ein tertiärer Alkohol ist, zeigt sie auch den niedrigsten Grenzwerth der Esterbildung.

Durch Erhitzen der Anhydride $C_nH_{2n-2}O_2$ der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ mit (1 Mol.) Wasser oder der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ für sich auf 155° erfolgt nur theilweise Säurebildung einerseits oder nur theilweise Anhydridbildung andererseits. Es beträgt der Grenzwerth der Anhydridbildung bei:

Glykolsäure	— 32,40 %	der Säure
Milchsäure	— 32,16 %	„
Dimethoxalsäure	— 10,83 %	„

Durch Anwendung von mehr Wasser (als 1 Mol.) auf (1 Mol.) Anhydrid fällt natürlich der Grenzwerth der Anhydridbildung.

Von Chromsäuregemisch werden die Oxysäuren oxydirt. Die Oxydation verläuft wie bei den entsprechenden Alkoholen (LEY, POPOW, A. 174, 61). $CH_2(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$. — $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + H_2O + CO_2$. — $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H + O = (CH_3)_2.CO + H_2O + CO_2$. Bei der Oxydation von α-Oxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht nicht bloſs Propionsäure, sondern auch Essigsäure (MARKOWNIKOW, A. 176, 309).

LEY (Ж. 9, 145) beobachtete bei der Oxydation von α-Oxysäuren auſserdem das Auftreten von Aldehyden. $C_6H_{13}.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_{13}.CHO + CO_2 + H_2O$.

Säuren $C_nH_{2n}O_3$, welche das Hydroxyl an der α-Stelle enthalten, zerfallen beim Kochen mit konc. Salzsäure leicht in Ameisensäure und Aldehyde (oder Ketone) $C_nH_{2n}O$; gleichzeitig entsteht nur wenig α-Halogensäure. $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO_2H$. β-Hydroxylsäuren zerfallen, bei dieser Reaktion, in Wasser und Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$, welche sich dann mit HCl u. s. w. zu β-Halogensäuren $C_nH_{2n-1}ClO_2$ verbinden (ERLENMEYER, 14, 1319).

Eine charakteristische Eigenschaft der Oxysäuren ist, daſs sie leicht Wasser verlieren.

Die α-Oxysäuren zerfallen bei der Destillation in Wasser und Anhydride. $2CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CH\left\langle\begin{matrix}O.CO\\CO.O\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3 + 2H_2O$. Es erfolgt diese Spaltung aber nur, wenn das Hydroxyl an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist. Befindet sich neben diesem Hydroxyl kein Wasserstoff, so sublimirt die Säure [z. B. $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$] unzersetzt.

Die β-Oxysäuren zerfallen bei der Destillation in Wasser und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. Das Alkylhydroxyl tritt hierbei mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatomes aus. $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + H_2O$. (Das Wasserstoffatom kann von einer Gruppe CH oder CH_2 entnommen werden, nicht aber von CH_3). Befindet sich kein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom neben der Hydroxylgruppe, oder ist diese an Methyl gebunden, so erfolgt bei der Destillation Spaltung in Aldehyd und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$.

γ-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ sind äufserst unbeständig. Schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen mit Wasser, zerfallen sie in Wasser und Anhydrid (Lakton). Einige dieser Anhydride entstehen auch durch molekulare Umwandlung der isomeren einbasischen Säuren $C_nH_{2-4}O_2$ (z. B. $C_6H_8O_2$, $C_7H_{10}O_2$). Diese Anhydride sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren wässerige Lösungen neutral reagiren. Durch Kochen mit Wasser werden sie nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkalien und Erden (selbst $CaCO_3$) gehen sie in die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. Die Calcium- und Baryumsalze dieser γ-Oxysäuren sind amorph, firnifsartig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; dagegen sind ihre Silbersalze sehr beständig und können leicht in schönen Krystallen erhalten werden (FITTIG, *A.* 208, 116).

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische Säure. Das Verhalten ihres Chlorides $CO.Cl_2$ stimmt aber ganz mit dem der Homologen überein.

1. Kohlensäure $CH_2O_3 = CO(OH)_2$. Das Hydrat der Kohlensäure CH_2O_3 bildet sich in Form eines Beschlages, wenn man Kohlensäureanhydrid, in Gegenwart von Wasser, bei 0° durch Druck fast verflüssigt und dann den Druck sofort aufhebt (ST. WROBLEWSKY, *Bl.* 37, 398). Abweichend von den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ verhält sich die Kohlensäure, Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale Me'_2CO_3, saure $Me'H.CO_3$ und Doppelsalze $Me'Me'.CO_3$. Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es hier nur mit den Estern dieser Säure zu thun.

Kohlensäureester. Man unterscheidet neutrale Ester $R_2.CO_3$ und saure Ester $RH.CO_3$. Die neutralen Kohlensäureester bilden sich: 1. bei der Einwirkung von Natrium, Kalium (ETTLING, *A.* 19, 17; LÖWIG, WEIDMANN, *A.* 36, 301; vgl. LÖWIG, *P.* 37, 400), oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Oxalsäureester. $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$. Mit trockenem Natriumalkoholat wird mehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben kohlensaures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol. C_2H_5ONa vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in CO und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trockenem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, *Z.* 1870, 4). — 2. bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat (CLERMONT, *A.* 91, 375). — 3. durch Eintröpfeln von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, *A.* 205, 230). Ebenso lassen sich natürlich gemischte Ester darstellen: $ClCO_2.C_2H_5 + CH_3O.Na = ClCO_2.CH_3 + C_2H_5O.Na = NaCl + CH_3.CO_3.C_2H_5$. Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass wenn ein kohlenstoffreicherer Alkohol auf den Chlorameisensäureester eines kohlenstoffärmeren Alkohols einwirkt, die Reaktion bei niedriger Temperatur zu erfolgen hat, weil sonst der kohlenstoffärmere Alkohol aus der Verbindung verdrängt wird (ROESE, *A.* 205, 240). $ClCO_2.C_2H_5 + 2C_4H_9.OH = C_4H_9.CO_3.C_2H_5 + HCl + C_4H_9.OH = CO_3(C_4H_9)_2 + C_2H_5.OH + HCl$.

Für den Kohlensäureäthylester $CO_3(C_2H_5)_2$ sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1. Eine Lösung von Chlorcyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Aethylchlorid; gleichzeitig fällt NH_4Cl aus (WÜRTZ, *A.* 79, 286). $3C_2H_5.OH + CNCl = CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + NH_3$. 2. Beim Glühen von ätherschwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1851, 512). $C_2H_5.SO_4K + C_2H_5.CO_3K = CO_3(C_2H_5)_2 + K_2SO_4$. 3. Orthoameisenäther wird von Brom, schon in der Kälte, zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, *A.* 152, 165). $2CH(OC_2H_5)_3 + Br_2 = CO_3(C_2H_5)_2 + CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5Br + C_2H_5(OH)$.

Von ätzenden Alkalien, konc. HBr und HJ werden die Kohlensäureester leicht verseift. Mit wässerigem Ammoniak erhitzt, geben sie erst Carbaminsäureester und dann Harnstoff (und Alkohol). (Der Orthokohlensäureäthyläther $C(OC_2H_5)_4$ giebt aber mit wässerigem Ammoniak Guanidin.) PCl_5 wirkt leicht ein und erzeugt Chlorameisensäureester; aus einem gemischten Ester wird hierbei das kohlenstoffärmere Alkoholradikal ausgetrieben (ROESE). $C_2H_5.CO_3.C_5H_{11} + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_5H_{11} + HCl + POCl_3$.

Dimethylester $C_3H_6O_3 = CO_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* 13, 1698).

Siedep.: 90,6° (kor.) (ROESE, *A.* 205, 231); 91° bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,069 bei 22° (C.); 1,065 bei 17° (R.). Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei + 0,5° schmelzen (R.). Unlöslich in Wasser.

Perchlordimethylester $C_3Cl_6O_3 = CO_3(CCl_3)_2$. *Darstellung.* Durch Chloriren des Methylesters an der Sonne (COUNCLER).

Erstickend riechende Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Destillirt unzersetzt.

Monoäthylester (Aethylkohlensäure) $C_3H_6O_3 = OH.CO.OC_2H_5$. Nicht im freien Zustande bekannt. Man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5.CO_3K$ beim Einleiten von CO_2 in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, *A.* 35, 284). Das Salz ist krystallinisch, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether $(C_2H_5)_2O$?]. Das Natriumsalz $C_2H_5.CO_3Na$ erhält man durch Einleiten von CO_2 in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, *A.* 112, 124). Entsteht auch beim Erhitzen von Kohlensäure-Diäthylester mit Natriumalkoholat auf 120° (GEUTHER, *J.* 1868, 513). — $Ba.\bar{A}_2$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Einleiten von CO_2 in eine sehr konc. alkoholische Lösung von $(C_2H_5O)_2Ba$ (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 10). Ist, nach dem Trocknen, amorph und durchsichtig. Wird von Wasser in Alkohol, CO_2 und $BaCO_3$ zerlegt.

Diäthylester $C_5H_{10}O_3 = CO_3(C_2H_5)_2$. Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,8° (kor.); spec. Gew. = 0,9998 bei 0°. = 0,9780 bei 20° (KOPP, *A.* 95, 325). Siedep.: 126—126,4° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,9762 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 23). Brechungsvermögen: SCHRAUF, *J.* 1868, 117. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat bei 120° in Aether und äthylkohlensaures Natrium (GEUTHER, *Z.* 1868, 658). $3CO_3(C_2H_5)_2 + 2Na = CO + 2C_2H_5.CO_3Na + 2(C_2H_5)_2O$. Liefert beim Erwärmen mit Brom Aethylbromid und Bromal, neben CO_2 (LADENBURG, WICHELHAUS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und bei 180° Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (NATANSON, *A.* 98, 287). PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $(C_2H_5)_2CO_3 + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_2H_5 + POCl_3$ (GEUTHER, *A.* 205, 247).

Tetrachlorkohlensäure-Diäthylester $C_5H_6Cl_4O_3 = CO_3(C_2H_3Cl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlensäure-Diäthylester, zuletzt bei 70—80° (CAHOURS, *A.* 47, 293).

Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

Perchlorkohlensäure-Diäthylester $C_5Cl_{10}O_3 = CO_3(C_2Cl_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Kohlensäure-Diäthylester im Sonnenlicht (CAHOURS).

Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (MALAGUTI, *Berz. Jahresber.* 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in CO_2, Chlorkohlenstoff und Trichloracetylchlorid. $C_5Cl_{10}O_3 = CO_2 + C_2Cl_6 + CCl_3.COCl$ (M.). Zerfällt mit wässerigem Kali in HCl, Ameisensäure und Kohlensäure (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 18KOH = 10KCl + 2CHO_2.K + 3K_2CO_3 + 8H_2O$. Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlensäureester und Trichloressigester übergehend (M.). $C_5Cl_{10}O_3 + 4C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2Cl_3O_2.C_2H_5 + 4HCl$. Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässerigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

Chlorcarbäthamid $C_5H_4Cl_7N_3O_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Perchlorkohlensäure-Diäthylester (oder Perchlorbernsteinsäurediäthylester) mit Ammoniakgas in der Kälte (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 26, 760). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 = C_5H_4Cl_7N_3O_2 + 3NH_4Cl + H_2O$.

Schuppen. Schmelzp.: 138—140°; Siedep.: 260°. Lässt sich, bei raschem Erhitzen, unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali, nur in der Wärme, Ammoniak.

Chlorcarbäthamsäure $C_5H_4Cl_7NO_5$. *Bildung.* Man erhält das Ammoniaksalz $C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2$ durch Digeriren von Perchlorkohlensäure-Diäthylester mit wässerigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vakuum (MALAGUTI). $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_7NO_5(NH_4)_2 + 3NH_4Cl$.

Das Salz bildet Schuppen, die bei 35—37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

Methyläthylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von methyhlkohlensaurem Kalium $CH_3.CO_3K$ mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *A.* 79, 91). Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylester mit Natriumalkoholat (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 354; ROESE).

Siedep.: 109,2° (kor.); spec. Gew. = 1,002 bei 27°. Erstarrt bei — 16° und schmilzt dann bei — 14,5° (R.).

Dipropylester $C_7H_{14}O_3 = CO_3(C_3H_7)_2$. Siedep.: 168,2° (kor.); spec. Gew. = 0,949 bei 17° (ROESE), = 0,968 bei 22° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Methylpropylester $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CO_3.C_3H_7$. Siedep.: 130,8° (kor.); spec. Gew. = 0,978 bei 27° (ROESE).

Aethylpropylester $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_3H_7$. *Bildung.* Durch Eintragen von $AlCl_3$ in eine Mischung von Chlorameisensäureäthylester und Propylalkohol (PAWLEWSKI, *B.* 17, 1606).

Flüssig. Siedep.: 145,6° (kor.). Spec. Gew. = 0,9516 bei 20°/4°

Dibutylester $C_9H_{18}O_3 = CO_3(C_4H_9)_2$. 1. Dinormalbutylester. Siedep.: 207° (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei 0°; = 0,9244 bei 20°; = 0,9111 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 112).

2. Diisobutylester. Siedep.: 190° (WÜRTZ, *A.* 93, 119); 190,3° (kor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15° (ROESE).

Methylisobutylester $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 143,6° (kor.): spec. Gew. = 0,951 bei 27° (ROESE).

Aethylisobutylester $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_4H_9$. Siedep.: 160,1° (kor.); spec. Gew. = 0,931 bei 27° (ROESE).

Diisoamylester $C_{11}H_{22}O_3 = CO_3(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 0,9065 bei 15,5° (BRUCE, *A.* 85, 16). Siedep.: 228,7° (kor.); spec. Gew. = 0,912 bei 15° (ROESE).

Aethylisoamylester $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 182,3° (kor.); spec. Gew. = 0,924 bei 27° (ROESE). Bildet mit PCl_5 Aethylchlorid, $POCl_3$ und Chlorameisensäureisoamylester.

Aethylenester $C_3H_4O_3 = CO_3.C_2H_4$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Glykol mit $COCl_2$ (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 28, 439). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 38,5—39°; Siedep.: 236°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Aether, schwer in kaltem.

Diäthyläthylenester $C_8H_{14}O_6 = C_2H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Natriumglykol $C_2H_4(ONa)_2$ mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 82).

Flüssig. Siedep.: 225—227°. Wird durch alkoholisches Kali verseift. Zerfällt bei längerem Kochen in Diäthylcarbonat und Aethylencarbonat. $C_8H_{14}O_6 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO_3.C_2H_4$.

Kohlenoxyd CO. *Bildung.* Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluss (daher im Leuchtgase); beim Glühen reducirbarer Metalloxyde (ZnO, Fe_2O_3 . . .) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink zu Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei 1300° zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, *J.* 1863, 31), und ebenso durch den Induktionsfunken (HOFMANN, BUFF, *A.* 113, 140; DEVILLE, *J.* 1865, 61). Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas") wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I. $2H_2O + C = CO_2 + H_2$; — II. $CO_2 + C = 2CO$ (LONG, *A.* 192, 288). Auch beim Durchleiten von CO_2 mit H_2S durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd (KÖHLER, *B.* 11, 205). $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$. Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 in Kohlenoxyd und Kohlensäure. $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit konc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas. $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ebenso gelbes Blutlaugensalz: $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$. Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CALVERT; CLOËZ; BOUSSINGAULT, *J.* 1863, 389). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Thln. konc. Schwefelsäure (FOWNES, *A.* 48, 38). Anfangs tritt hierbei etwas schweflige Säure (und CO_2) auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRIMM, RAMDOHR, *A.* 98, 128). — Man erwärmt (gleiche Moleküle) Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf 100° und erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf 135°. Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen. — Man leitet (durch Soda gewaschenes) Kohlensäuregas über schwach erhitzten Zinkstaub und wäscht das gebildete Kohlenoxyd durch Natronlauge (NOACK, *B.* 16, 75).

Gas. Verflüssigung des Kohlenoxyds durch Kompression und darauf folgende Expansion: CAILLETET, *J.* 1877, 68; S. WROBLEWSKY, OLSZEWSKY, *P.* [2] 20, 256. Bei —136° und 150 Atm. Druck wird das Kohlenoxyd noch nicht flüssig. Verflüssigt sich bei stärkerer Abkühlung und siedet bei —190° bei 760 mm; erstarrt bei —199° und 90—100 mm Druck (S. WROBLEWSKY, *M.* 6, 237). Sehr giftig. Spec. Gew. = 0,9674. 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° $0,032874 - 0,00081632 \cdot t + 0,000016421 \cdot t^2$ Vol. Kohlenoxyd (BUNSEN, *A.* 93, 17). 1 Vol. Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) absorbirt zwischen 0—25° 0,20443 Vol. CO

(CARIUS, *A.* 94, 135). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 68,3 Cal. (THOMSEN; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 177), daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = + 28,7 Cal. Wasserfreie Blausäure absorbirt in niederer Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BÖTTINGER, *B.* 10, 1122). Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, *J.* 1864, 128), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Bei Glühhitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt. Bei hoher Temperatur ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel; es reducirt CuO, PbO, SnO (aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in Sulfide über u. s. w. (STAMMER, *A.* 80, 243). Durch eine mäfsig koncentrirte Lösung von CrO_3 wird CO, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich rasch zu CO_2 oxydirt. (Trennung des Kohlenoxyds vom Wasserstoff und Sumpfgas in der Gasanalyse) (LUDWIG, *A.* 162, 47). Beim Erhitzen von Natriumamid in Kohlenoxydgas entsteht Cyannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 91). $NaNH_2 + CO = NaCN + H_2O$. Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Schwefel und Kalium; bei Glühhitze wird aber Kohlenoxyd von Kalium (und Natrium) zerlegt. $3CO + K_2 = K_2CO_3 + 2C$. Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. Es verbindet sich beim Erwärmen mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat. $CO + KHO = CHO_2.K$. Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption; auch mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 61, 463; vgl. übrigens *Bl.* 5, 1). In höherer Temperatur (160—200°) lagert sich CO an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2$($CH_3ONa + CO = C_2H_3O_2.Na$). Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemengt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen gleichzeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und ungesättigte). Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon $CO(C_2H_5)_2$. Kohlenoxyd verbindet sich mit Hämoglobin. Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupferchlorür leicht absorbirt (LEBLANC, *J.* 1850, 253).

Spektrum des Kohlenoxyds: CIAMICIAN, *M.* 1, 636; WESENDONCK, *P.* (N. F.) 17, 436.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch salzsaure Kupferchlorürlösung absorbirt. — In der Zimmerluft lassen sich kleine Mengen Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut leitet, mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, während die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235). Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 l Luft angewendet werden. In solcher Luft lässt man eine Maus 1—2 Stunden athmen und untersucht dann das Blut des Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,03 % CO nachweisen (HEMPEL, *Fr.* 18, 399).

Anlagern von Kohlenoxyd an organische Verbindungen: s. S. 87.

Kohlenoxyd und Metallsalze. $3CO.4Cu_2Cl_2 + 7H_2O$ (oder $CO.Cu_2Cl_2 + 2H_2O$?). *Bildung.* Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 392). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich rasch an der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von Cu_2Cl_2.

Carbonylchloroplatinit $CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Di- und Sesquicarbonylchloroplatinit, bei 250°, im Kohlensäurestrome (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 381). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrome sublimiren. Zerfällt bei 300—400° in Platin und $CO.Cl_2$. Unzersetzt löslich in heifsem Chlorkohlenstoff CCl_4. Wird von Wasser in CO_2, HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol entsteht Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$. Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und bei 250° zu Sesquicarbonylchloroplatinit. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von $CO.PtCl_2$ in CCl_4, so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung $CO.PtCl_2.2NH_3$ aus. Diese zersetzt sich beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Dicarbonylchloroplatinit $2CO.PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet. Wird dies Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf 150° erhitzt, so sublimirt langsam das Dicarbonylchloroplatinit (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 142°. Geht bei 210°, unter Verlust von CO, in Sesquicarbonylchloroplatinit über. Wird von Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl zersetzt. — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in CCl_4 geleitet, scheidet einen Niederschlag $2CO.PtCl_2.2NH_3$ aus (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

Sesquicarbonylchloroplatinit $3CO.2PtCl_2$. *Bildung.* Siehe Dicarbonylchloroplatinit. Behandelt man das Rohprodukt mit Chlorkohlenstoff CCl_4, so nimmt dieser das in CCl_4 viel leichter lösliche Sesquicarbonylchlorplatinit zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe Nadeln (aus CCl_4). Schmelzp.: 130°. Zerfällt bei 250° unter Abgabe von CO in $CO.PtCl_2$. Zerfällt mit Wasser in Platin, CO, CO_2 und HCl.

Carbonylchloroplatinit absorbirt bei 95° Aethylen und bildet einen gelben, festen Körper $C_2H_4.CO.PtCl_2$ (?). Erhitzt man wenig über 95°, so entweicht HCl, und es hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Produkt $C_2H_3Cl.Pt.CO$, das in Wasser unlöslich ist und davon nicht zersetzt wird (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

$CO.PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Eine Lösung der Verbindung $PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$ (S. 331) in absolutem Aether oder in Benzol absorbirt langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hellgelben Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt sich mit Wasser langsam in CO_2, HCl u. s. w. (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 104).

Kohlensuboxyd C_4O_3 (?). *Bildung.* Entsteht, neben einer Verbindung C_5O_4, bei der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, *A.* 169, 271; BERTHELOT, *Bl.* 26, 102).

Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrome, auf 300—400° erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd $C_{16}O_6$ über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge.

Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Kondensationsprodukt $(C_4H_6O_3)_x$, neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas, CO_2 und wenig Ameisensäure.

Kohlenoxydkalium $(CO.K)_x = (CO.K)_{10}$ (?). *Bildung.* Kalium verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu der Verbindung K.CO (BRODIE, *A.* 113, 358). Derselbe Körper entsteht als Nebenprodukt („schwarze Masse") bei der Kaliumbereitung, insofern hierbei Kohlenoxyd und Kalium gleichzeitig auftreten (GMELIN, *P.* 4, 35; LIEBIG, *A.* 11, 182; HELLER, *A.* 24, 2). (Ursache von Explosionen bei der Kaliumbereitung.)

Mattgraue krystallinische Masse. Explodirt äufserst heftig beim Zusammenkommen mit Wasser und auch zuweilen an trockner Luft. Wird von absolutem Alkohol ruhiger zersetzt. Absorbirt an feuchter Luft rasch Sauerstoff und färbt sich dabei grün, dann roth und zuletzt gelb. Es ist dann in krokonsaures Kalium $K_2C_5O_5$ umgewandelt. Behandelt man die nicht oxydirte Masse mit Salzsäure, so wird Trihydrocarboxylsäure abgeschieden (LERCH, *A.* 124, 20). Dies spricht dafür, dass dem Kohlenoxydkalium mindestens die Molekularformel $(CO.K)_{10}$ zukommt.

Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen) $CO.Cl_2$. Identisch mit Chlorformylchlorid CClO.Cl. *Bildung.* Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY) (*Gilbert's Annalen*, 40, 220; 43, 296). Kohlenoxyd und Chlorkohlenstoff CCl_4, bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel $COCl_2$ (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 383). Aus CCl_4 und P_2O_5 bei 200—210° (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 615). $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$. Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet. $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$. Auch beim Erhitzen von CCl_4 mit ZnO auf 200° wird $COCl_2$ gebildet (SCHÜTZENBERGER). Eine kleine Menge $COCl_2$ entsteht beim Behandeln von Soda mit PCl_5 (GUSTAVSON, *B.* 3, 991). Mehr $COCl_2$ entsteht beim Durchstreichen von CO durch erhitztes Antimonpentachlorid (HOFMANN, *A.* 70, 139). Beim Ueberleiten von CO über glühendes Chlorsilber (GÖBEL, *Berz. Jahresber.* 16, 162). Aus CS_2 und Unterchlorigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). $CS_2 + 3Cl_2O = CO.Cl_2 + 2SO.Cl_2$. Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf Chlorkohlenstoff CCl_4 ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1869, 631; ARMSTRONG, *B.* 3, 730). $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$. Aus Chloroform: a. Durch Erhitzen mit $SO_3.HCl$ auf 120° (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734). $CHCl_3 + SO_3HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$. — b) Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und konc. Schwefelsäure (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 547). $2CHCl_3 + O_3 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$. — Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 340—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen (CAHOURS, *A. ch.* [3] 19, 352). $CClO_2.CCl_3 = 2CO.Cl_2$. Gegen Alkohol verhält sich Perchlorameisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. er erzeugt damit Chlorameisenester. $CClO_2.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weifsem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grofsen Kolben über (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 5). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie auch

im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Ueberleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 cm lange mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNÒ, *J.* 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 8,2° (kor.); spec. Gew.: 1,432 bei 0°, = 1,392 bei 18,6°/4° (EMMERLING, LENGYEL, *A. Spl.* 7, 105). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1878, 98; THOMSEN, *B.* 16, 2619. Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, *A.* 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heifsem, unter Bildung von CO_2 und HCl. Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. $COCl_2 + C_2H_5.OH = ClCO_2.C_2H_5 + HCl$. (Trotz der symmetrischen Formel Cl.CO.Cl wird doch nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 ausgewechselt. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ überein, z. B. Glykolsäurechlorid: $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$.) Metalle (K, Zn, Sn, As, Sb) entziehen, in höherer Temperatur, dem Chlorkohlenoxyd das Chlor. Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Harnstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Phenylester. Erzeugt mit Bittermandelöl bei 130° Benzylidenchlorid: $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$ — und mit Essigsäure bei 120° Acetylchlorid: $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$ (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 402). In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, CRAFTS). $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; — $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über erhitzte Natriumsalze von einbasischen Säuren entstehen die Chloride und Anhydride dieser Säuren (S. 439).

Bromkohlenoxyd $COBr_2$: EMMERLING, *B.* 13, 873.

2. Glykolsäure $C_2H_4O_3 = OH.CH_2.CO_2H$.

Vorkommen. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 639). In den Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea) (GORUP, *A.* 161, 229). — *Bildung.* Aus Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd. H_2SO_4 (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 34). Beim Erhitzen von Tartronsäure $C_3H_4O_5$ auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 341). Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, *A.* 84, 282). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, *A.* 105, 286). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, *A.* 103, 366). Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, *J.* 1862, 284) oder auch beim achttägigen Erwärmen einer wässerigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYDIS, *Bl.* 27, 3). Beim Erhitzen von Kupferacetat mit $2^1/_2$ Thln. H_2O auf 200° entstehen Glykolsäure, Cu_2O und etwas CO_2 (CAZENEUVE, *J.* 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch HNO_3 (KILIANI, *A.* 205, 168), oder von Glukose und Lävulose durch Ag_2O (KILIANI). Aus Acetylentetrachlorid und alkoholischem Kali bei 100° (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683). $C_2H_2Cl_4 + 5KHO = C_2H_3KO_3 + 4KCl + 2H_2O$. Aus Dichlorvinyläthyläther $C_2HCl_2.OC_2H_5$ mit Wasser bei 130° (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 114). — *Darstellung.* Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90 %) und 440 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von 20°. Ist die Gasentwicklung beendet, so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zurückbleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, *A.* 127, 150). — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei 25° stehen, fällt das gelöste Quecksilber durch H_2S und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chloressigsäure mit 24 Thln. Wasser am Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, *A.* 200, 76). Man kocht 500 g Chloressigsäure mit 4 l Wasser und 560 g fein pulverisirten Marmor 2—3 Tage lang, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, lässt erkalten, wobei 2—3 Schichten von Salz entstehen. Man erwärmt nun wieder, bis die obere Salzschicht sich gelöst hat, filtrirt und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Calciumglykolat wird abgepresst, mit Wasser angerührt und wieder abgepresst. Man zerlegt es genau mit Oxalsäure, dampft ein und befördert die Krystallisation der freien Säure durch eingelegte Kryställchen Glykolsäure (HÖLZER, *B.* 16, 2955). — Aus Zucker: KILIANI, *A.* 205, 193. — Aus Oxalsäure. Man übergiefst 1 Thl. Oxalsäure mit 2—3 Thln. Wasser, giebt $^1/_3$ Thl. Zinkpulver hinzu und lässt einige Tage stehen. Man filtrirt, neutralisirt die Lösung mit Kalk, kocht auf und dampft ein. Das ausgeschiedene Calciumglykolat zerlegt man durch Oxalsäure, bindet die freie Säure an Bleioxyd und krystallisirt das Bleisalz um (FORCRAND, *Bl.* 39, 310). — Aus Glycerin. Man erwärmt

ein Gemisch aus 10 g Glycerin (spec. Gew. = 1,226), 200 g H_2O, 6 g $Ca(OH)_2$ und Silberoxyd (aus 60 g $AgNO_3$ dargestellt) langsam auf 60°, unterhält diese Temperatur 4 Stunden lang und behandelt dann die filtrirte Lösung mit CO_2. Beim Koncentriren der Lösung scheidet sich Calciumglykolat ab, gelöst bleibt Calciumformiat (KILIANI, *A.* 16, 2415).

Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lösung krystallisirten einmal grofse, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, *A.* 200, 77). Krystallisirt rhombisch (HENNIGES, *B.* 16, 2956). Hält sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfliefst aber bei Gegenwart von Beimengungen. Schmelzp.: 78—79° (DRECHSEL, *A.* 127, 152). Mischt sich mit Alkohol und Aether. Der wässerigen Lösung entzieht Aether nur sehr wenig Säure (HÖLZER). Verflüchtigt sich nur spurenweise mit den Wasserdämpfen. Geht durch Erwärmen auf 100° oder beim Behandeln mit SO_3, in der Kälte, in ein Anhydrid $C_4H_6O_5$ über. Beim Erhitzen auf 240° entstehen Glykolid $C_2H_2O_2$ und wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Koncentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxalsäure. Wird bei genügend langem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure völlig zu Essigsäure reducirt (CLAUS, *A.* 145, 256).

Salze: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 437. Bildungswärme der Salze: FORCRAND, *Bl.* 39, 311, 401. — $NH_4.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — $Na.C_2H_3O_3 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismatischen Krystallen mit $^1/_2H_2O$ (HEINTZ, *J.* 1861, 443). — $Na.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_3$. Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). — $Na_2.C_2H_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung des Mononatriumsalzes mit 2 Mol. NaOH und verdunstet im Vakuum über H_2SO_4 (FORCRAND, *Bl.* 40, 104). — Krystalle. — $K.C_2H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). — $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Sehr feine mikroskopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (S.). — $Ca(C_2H_3O_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, verliert über Schwefelsäure $1H_2O$; 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, *A.* 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei 100° (FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz $4^1/_2H_2O$, nach CROMMYDIS $5H_2O$; doch geht es an der Luft rasch in das Salz mit $4H_2O$ über. Krystallisirt aus stark eingeengten und übersättigten Lösungen mit $3H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 228). Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (LIUBAWIN, *Ж.* 14, 287). Es löst sich nicht in Alkohol). — $Cl.Ca.C_2H_3O_3 + 3H_2O$. Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, *J.* 1864, 359; HÖLZER). Hält $1H_2O$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 210). — $Sr(C_2H_3O_3)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Thln. Wasser bei 19°, unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Prismen (FORCRAND). Löslich in 7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). — $Zn(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, *J.* 1859, 362), unlöslich in Alkohol. — $ClHg.C_2H_3O_3$. Entsteht beim Kochen von Chloressigsäure mit HgO (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Tl.C_2H_3O_3$. Lange Nadeln (FAHLBERG). — $Pb(C_2H_3O_3)_2$. Monokline Krystalle, löslich in 31—33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz $Pb(C_2H_3O_3)_2.PbO$ oder $C_2H_2O_3.Pb + {}^1/_2H_2O$ (?), Das neutrale Salz zerfällt, in Berührung mit Wasser, in basisches Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker (oder noch leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystallinischer Niederschlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. — $Cu(C_2H_3O_3)_2$. Blaue Krystalle, löslich in 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, *J.* 1861, 439; FAHLBERG). — $Ag.C_2H_3O_3 + {}^1/_2H_2O$. Monokline Blättchen (NAUMANN, *A.* 129, 278). Krystallisirt wasserfrei (SCHREIBER). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Alkohol (KEKULÉ, *A.* 105, 291).

Methylester $C_3H_6O_3 = OH.CH_2.CO_2.CH_3$. Siedep.: 151,2° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 bei 0°, = 1,1677 bei 18°, = 1,1332 bei 51°, = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethylester $C_4H_8O_3 = OH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem Natrium bei 150° (HEINTZ, *J.* 1861, 446). Aus Chloressigsäureäthylester, Natriumacetat und Alkohol bei 150° (HEINTZ, *A.* 123, 326). Aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). — *Darstellung.* Trockenes Natriumglykolat wird mit (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, *A.* 197, 5). — Siedep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0°, = 1,0826 bei 23°, = 1,0584 bei 46°, = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorcalcium. Mit PCl_5 entsteht, in der Kälte, Chloressigsäureäthylester (HENRY, *B.* 3, 705). Wirkt aber überschüssiges PCl_5 bei 150° ein, so erhält man Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ und C_2H_5Cl (FAHLBERG).

Propylester $C_5H_{10}O_3 = OH.CH_2.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 170,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0640 bei 0°, = 1,0621 bei 18°, = 1,0234 bei 53°, = 0,9896 bei 88° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Glykolsäurechlorid $C_2H_3ClO_2 = OH.CH_2.COCl$. *Bildung.* Aus Glykolsäure (aber nicht aus dem Calciumsalz) und PCl_5 (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 343).

Nicht flüchtig. Giebt mit PCl_5 bei 120° Chloracetylchlorid.

Anhydrid $C_4H_6O_5 = O\langle{CH_2.CO_2H \atop CO.CH_2.OH}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL, *A.* 127, 154). — *Darstellung.* Glykolsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur den Dämpfen von SO_3 ausgesetzt (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 336).

Pulver; unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter Bildung von Glykolsäure. Schmelzp.: 128—130°. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

Glykolid $C_2H_2O_2 = {CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° (DESSAIGNES, *A.* 89, 339), von Glykolsäure auf 250—280° (HEINTZ, *J.* 1859, 362), von trockenem chloressigsaurem Kalium auf 110—120° (KEKULÉ, *A.* 105, 288). — *Darstellung.* Man bereitet chloressigsaures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet dasselbe erst bei 100° und dann zwei Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 102).

Pulver; in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heifsem. Schmelzp.: 220° (N., T.). Geht beim Erwärmen mit NH_3 in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit Wasser gekocht, entsteht Glykolsäure. Wärmewirkung bei der Umwandlung von Glykolid in Glykolsäure: FORCRAND, *A. ch.* [6] 3, 221.

Glykolmethyläthersäure (Methylglykolsäure, Methoxylessigsäure) $C_3H_6O_3 = CH_3O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und (2 Mol.) Natriummethylat $CH_3.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1859, 358). Man filtrirt vom NaCl ab und verdampft die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit $ZnSO_4$ zur Trockene. Aus dem Rückstande zieht Alkohol glykolmethyläthersaures Zink aus, das man durch H_2S zerlegt.

Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180. Mit Wasser mischbar. Wird beim Kochen mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$Na.C_3H_5O_3$. Zerfliefslich. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spitze Rhombenoktaëder. 100 Thle. H_2O lösen bei 18,4° 27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — Ag.A. Nadeln.

Ester: SCHREINER, *A.* 197, 21. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

Methylester $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.CO_2.CH_3$. Siedep.: 127° (i. D.) bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486). Spec. Gew. = 1,0890 bei 0°, = 1,0562 bei 25°, = 1,0202 bei 54°, = 0,9867 bei 82°.

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. Siedep.: 131° (i. D.) bei 760 mm (FÖLSING). Spec. Gew. = 1,0740 bei 0°, = 1,0428 bei 26°, = 1,0061 bei 58°, = 0,9677 bei 90°.

Propylester $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5O_3.C_3H_7$. Siedep.: 147° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 1,0552 bei 0°, = 1,0262 bei 23°, = 0,9841 bei 55°, = 0,9596 bei 81°.

Glykoläthyläthersäure (Aethylglykolsäure, Aethoxylessigsäure) $C_4H_8O_3 = C_2H_5O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1860, 314). Aus α-Tetrachloräthan und überschüssigem Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 317). $CH_2Cl.CCl_3 + 3C_2H_5.ONa = CH_2(OC_2H_5).CO_2Na + NaCl + 2C_2H_5Cl$. Um die freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten Menge $CuSO_4$, zieht aus dem trockenen Rückstande, durch Alkohol, das äthylglykolsaure Kupfer aus und zerlegt es durch H_2S.

Flüssig. Siedep.: 206—207° (HENRY, *B.* 2, 276). Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird durch Jodphosphor + Wasser in C_2H_5J und Glykolsäure gespalten (HEINTZ, *J.* 1861, 448).

$Ca(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110 bis 120° (HEINTZ, *A.* 129, 41). — $Ba(C_4H_7O_3)_2$. Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (HEINTZ, *J.* 1859, 360). — $Cu(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 12,34 Thle. wasserfreies und 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei 13,5° 1,74 Thle. des wasserhaltigen oder 1,53 Thle. des wasserfreien Salzes (HEINTZ, *J.* 1860, 314).

Methylester $C_5H_{10}O_3 = C_4H_7O_3.CH_3$. Siedep.: 142° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0145 bei 0°, = 0,9854 bei 26°, = 0,9541 bei 55°, = 0,9234 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 21). Siedep.: 148° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz, Aethyljodid und absolutem Alkohol bei 100° (HEINTZ, *A.* 129, 40). Aus Chloressigsäureäthylester und (2 Mol.) Natriumalkoholat (HENRY, *B.* 4, 706).

Siedep.: 152° bei 760 mm (FÖLSING). Spec. Gew. = 0,9996 bei 0°, = 0,9766 bei 20°, = 0,9445 bei 50°, = 0,9068 bei 85° (SCHREINER). PCl_3 und P_2O_5 wirken langsam und völlig zersetzend ein. Löst man Natrium in dem Ester und erhitzt das Produkt mit Aethyljodid auf 100°, so entstehen: 1. $C_{10}H_{18}O_5$ (?); Siedep.: 251—255°; spec. Gew. = 1,01 bei 19°. — 2. $C_{12}H_{22}O_5$ (?); Siedep.: 270° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 708). Vgl. Acetoxylglykolsäure $C_4H_6O_5$.

Propylester $C_7H_{14}O_3 = C_4H_7O_3.C_3H_7$. Siedep.: 166° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9944 bei 0°, = 0,9624 bei 25°, = 0,9307 bei 55°, = 0,8978 bei 86° (SCHREINER).

Isoamylester $C_9H_{18}O_3 = C_4H_7O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 180—191° (SIEMENS, *J.* 1861, 452).

Chlorid $CH_2(OC_2H_5).COCl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_3 (HENRY, *B.* 2, 276). — Flüssig. Siedep.: 127—128°; spec. Gew. = 1,145 bei 1°.

Trichloräthoxylessigsäure $C_4H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CH_2O.CH_2.CO_2.H$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloressigsäure, bei vorsichtigem Erwärmen von Trichloräthylalkohol mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) (GARZAROLLI, *A.* 216, 71). $2CCl_3.CH_2.OH + 4KOH = K.C_4H_4Cl_3O_3 + 3KCl + 3H_2O$. Man fügt so lange Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit, auch nach dem Erwärmen, alkalisch bleibt, und fällt dann durch Salzsäure Trichloräthoxylessigsäure.

Kleine, rhombische Blättchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 69,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Scheint bei öfterem Schmelzen Wasser abzugeben. Kräftige Säure; die Salze zersetzen sich bei längerem Kochen ihrer Lösungen.

$Ca(C_4H_4Cl_3O_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Dünne, breite Nadeln, die sich am Lichte sehr rasch schwärzen.

Glykolpropyläthersäure $C_5H_{10}O_3 = C_3H_7O.CH_2.CO_2H$. Ester: SCHREINER, *A.* 197, 21.

Methylester $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.CH_3$. Siedep.: 178,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9850 bei 0°, = 0,9811 bei 4°, = 0,9380 bei 45°, = 0,9018 bei 80°.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 184,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9760 bei 0°, = 0,9721 bei 4°, = 0,9230 bei 54°, = 0,8861 bei 90°.

Propylester $C_8H_{16}O_3 = C_5H_9O_3.C_3H_7$. Siedep.: 192° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9778 bei 0°, = 0,9567 bei 22°, = 0,9195 bei 50°, = 0,8727 bei 85°.

Glykolisoamyläthersäure $C_7H_{14}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und Natriumisoamylat (HEINTZ, *J.* 1859, 360; SIEMENS, *J.* 1861, 449).

Flüssig. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.

Salze: SIEMENS. — $Na.C_7H_{13}O_3 + 2H_2O$. Schmelzp.: 190—200°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schiefrhombische Prismen. Schmelzp.: 200—210°. — Das Baryumsalz krystallisirt nicht (H.). — Das Zinksalz krystallisirt nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). — $Hg.\bar{A}_2$. Weifses Pulver. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.: 110°. — Ag.Ā. Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 110°.

Aethylester $C_9H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 212° (SIEMENS, *J.* 1861, 451).

Salpeterglykolsäureäthylester $C_4H_7NO_5 = NO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Glykolsäuräthyleester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 28, 424).

Flüssig. Siedep.: 180—182° bei 752 mm; spec. Gew. = 1,2112 bei 15°. Explodirt heftig in höherer Temperatur.

Essigglykolsäure $C_4H_6O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Glykolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SENFF, *A.* 208, 277). — Kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Spaltet sich beim Kochen mit Aetzkalk in essigsaures und glykolsaures Salz (HEINTZ, *A.* 123, 338). Das entsprechende Baryumsalz ist gummiartig.

Aethylester $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und trockenem Natriumacetat bei 170° (HEINTZ, *A.* 123, 325) oder aus Monobromessigester und alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte, alkalische Lösung von Acetursäureäthylester $(NH.C_2H_3O).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (CURTIUS, *B.* 17, 1673).

Flüssig. Siedep.: 179°; spec. Gew. = 1,0993 bei 17°. Löslich in viel Wasser. Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Kälte, in Alkohol und essigglykolsaures Calcium $[CH_2(C_2H_3O_2).CO_2]_2Ca + 2H_2O$. Giebt mit NH_3 Glykolamid und Acetamid. Beim Destilliren über festem Kali zerfällt der Ester in Essigäther und Glykolsäure; mit HBr

entstehen C_2H_5Br, Essigsäure und Bromessigsäure (GAL). Jodwasserstoffgas bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Aethyljodid, Essigsäure und Aethylacetat (SENFF).

Propionglykolsäureäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_3H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigester und Natriumpropionat bei 175° (SENFF, *A.* 208, 270).

Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—201°; spec. Gew. = 1,0052 bei 22°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

Butterglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_7O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromessigsäureester und alkoholischem Kaliumbutyrat bei 100° (GAL, *A.* 142, 372).

Siedep.: 205—207° (G.). Spec. Gew. = 1,0288 bei 22,5° (SENFF, *A.* 208, 271). Zerfällt beim Destilliren über festem Kali in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

Isobutterglykolsäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_7O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 197 bis 198°; spec. Gew. = 1,0240 bei 22,5° (SENFF, *A.* 208, 271).

Carboglykolsäurediäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5O.CO.OCH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf 100° (HEINTZ, *A.* 154, 264). $ClCO_2.C_2H_5 + CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 = (C_2H_5).CO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Daneben entstehen HCl, Glykolid $C_2H_2O_2$ und Kohlensäureester.

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 240°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Erden in Alkohol und carboglykolsaure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

Carbodiglykolsäurediäthylester $C_9H_{14}O_7 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bleibt mit $COCl_2$ gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisenester und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, *A.* 154, 258). I. $CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + CO.Cl_2 = Cl.CO_2.C_2H_5 + HCl + C_2H_2O$ (Glykolid); II. $2CH_2(OH).CO_2.C_2H_5 + COCl_2 = CO(OCH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl$.

Dickflüssig. Siedep.: 280°. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben äufserst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

Diglykolsäure $C_4H_6O_5 + H_2O = CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpetersäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 342). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk (HEINTZ, *J.* 1861, 440), oder mit $Ba(HO)_2$, $Sr(HO)_2$, $Li(OH)$ (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen Basen (MgO, PbO) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit $Sn(OH)_2$, $Al(HO)_3$ und ZnO nur Glykolsäure (SCHREIBER). Beim Erhitzen von Glykolsäure auf 200—240° entsteht sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. $CaCl_2$, 10 Thln. H_2O und überschüssigem Kalk zehn Stunden lang, filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit CO_2 und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. Alkohol zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Umkrystallisiren des Niederschlages aus heifsem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz (HEINTZ, *A.* 144, 91). — Man kocht Chloressigsäure zwölf Stunden lang mit Wasser und überschüssigem Li(HO) (vielleicht ist Li_2CO_3 dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung mit $Cu(NO_3)_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit H_2S gewonnen) bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 148°. Molekularbrechungsvermögen der wasserfreien Säure = 42,8 (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 450). In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Destilliren zum Theil in Glykolsäure, Trioxymethylen, CO, CO_2 (HEINTZ, *A.* 128, 129). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit HJ zunächst Glykolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, *A.* 130, 257). Wird trockenes, diglykolsaures Calcium mit 6—8 Vol. H_2SO_4 auf 170—180° erhitzt, so entstehen CO und Trioxymethylen (HEINTZ, *A.* 138, 40). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure (WÜRTZ). Mit PCl_5 erhält man Chloressigsäurechlorid.

Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht und sind in Wasser schwerer löslich.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, *J.* 1861, 441. — $NH_4.C_4H_5O_5$. Monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 3,26 Thle. Salz (HEINTZ, *J.* 1859, 363). — $Li_2.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei 18,5° (SCHREIBER). — $Na.C_4H_5O_5$. Kleine Tafeln (H.). — $K.C_4H_5O_5$. Rhombische Krystalle (H.). — $K.Na.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Unlöslich in Alkohol (H.). — $Mg.C_4H_4O_5 + 3H_2O$ (H.). — $Ca.C_4H_4O_5 + 6H_2O$. Krystallisirt aus heifser Lösung mit $3H_2O$ (HEINTZ, *A.* 130, 267); krystallisirt mit $1H_2O$, $4H_2O$ und

$5H_2O$ (MOHS, *Z.* 1866, 497). — $Sr.C_4H_4O_5 + H_2O$ (H.); hält $4H_2O$ (S.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser (S.). — $Zn.C_4H_4O_5$. Blättchen, krystallisirt in der Kälte mit $3H_2O$ in schiefen, rhombischen Prismen (H.). — $Pb.C_4H_4O_5$. In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5$. Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Weifser, körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{14}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. Beim Erhitzen von Chloressigester mit trockener Soda auf 180—200° (HEINTZ, *A.* 144, 95). Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei 140°, neben viel Glykolsäureester (HEINTZ, *A.* 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykolsäureester auf 200—210°, so bildet sich C_2H_5Cl und ein Ester $CH_2(OH).CO_2.CH_3.CO_2.C_2H_5$ (?), der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert.

Siedet bei 240° unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alkohol und Diglykolsäure zerlegt. Der destillirte Ester färbt sich mit alkoholischem NH_3 roth (charakteristisch).

Bromglykolsäure (?) siehe dibromessigsaures Silber S. 452.

2. Oxypropionsäuren (Milchsäuren) $C_3H_6O_3$.

Theoretisch sind nur zwei isomere Säuren $C_3H_6O_3$ möglich: $CH_3.CH(OH).CO_2H$-α-Oxypropionsäure, Aethylidenmilchsäure und $CH_2(OH).CH_2.CO_2H$-β-Oxypropionsäure, Aethylenmilchsäure. Es existiren aber vier Säuren $C_3H_6O_3$: optisch-aktive und optisch-inaktive Aethylidenmilchsäure, Aethylenmilchsäure und Hydrakrylsäure.

1. **α-Oxypropionsäure** (gewöhnliche, inaktive Aethylidenmilchsäure). $CH_3.CH(OH).CO_2H$. *Vorkommen.* Im Opium (SMITH, *J.* 1865, 633; BUCHANAN, *B.* 3, 182). — *Bildung.* Bei der „Milchsäuregährung“ von Milch-, Rohr-, Traubenzucker (FRÉMY, *A.* 31, 188; BOUTRON, FRÉMY, *A.* 39, 181), daher auch im Sauerkraute, im Magensafte u. s. w. Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 75, 27 u. 42). Bei der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, *A.* 105, 206; 107, 192). Durch Kochen von α-Chlorpropionsäure (oder α-Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 285) mit Alkalien (WÜRTZ). Bei der Reduktion von Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ mit Natriumamalgam, HJ (WISLICENUS, *A.* 126, 227), oder mit Zink (DEBUS, *A.* 127, 332). Auch beim Stehen von Brenztraubensäure mit koncentrirter Blausäure und wenig Salzsäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 327). Aldehydhydrocyanid $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$ ist identisch mit dem Nitril der Milchsäure. Daher entsteht diese Säure aus Aldehydäthylchlorid mit KCy bei 100° und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 128, 13 u. 22). Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser auf 200° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 159. 247). Beim Kochen von Traubenzucker mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, *B.* 4, 346) (s. Glukose). Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Barythydrat auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 25, 289). Beim Erwärmen von Milchzucker mit Kalilauge auf 40° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 503). Bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker, schon in der Kälte (KILIANI, *B.* 15, 701). Beim Schmelzen von Glycerin mit Aetzkali (HERTER, *B.* 11, 1167). Entsteht, neben Ameisensäure und Oxalsäure, beim Kochen von Glycerinsäure mit Kali (DEBUS, *A.* 109, 229). $2C_3H_6O_4 + H_2O = C_3H_6O_3 + CH_2O_2 + C_2H_2O_4 + H_4$. — *Darstellung.* Die Milchsäuregährung des Zuckers geht nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gährenden Gemisch Kreide oder Zinkweifs zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit $^1/_{144}$ Thl. Weinsäure in 35 Thln. siedendem Wasser gelöst. Nach zwei Tagen fügt man $^1/_{18}$ Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Milch und $2^1/_2$ Thle. Zinkweifs hinzu. Die Mischung bleibt acht bis zehn Tage lang, unter häufigem Umrühren, bei 40—45° stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiedene Zinksalz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch H_2S und trennt die freie Milchsäure vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, *A.* 61, 174; LAUTEMANN, *A.* 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit $^1/_2$—$^3/_4$ Thl. kleberreichem Mehl, ein bis zwei Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thle. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gährung im Gange, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, *J.* 1871, 561). Vgl. Darstellung der Buttersäure (S. 401). — Man erhitzt ein Gemenge von 500 g Rohrzucker, 250 g H_2O und 10 ccm Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) drei Stunden lang auf 50°, lässt erkalten und setzt, unter Abkühlen, in Portionen von 50 ccm 400 ccm Natronlauge (1 Thl. NaOH, 1 Thl. H_2O) hinzu. Die Flüssigkeit wird nun auf 60—70° erwärmt, bis sie nicht mehr FEHLING'sche Lösung reducirt, dann abgekühlt und mit der zur Neutralisation des Natrons erforderlichen Menge Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen von Glaubersalzkrystallen beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfates. Nach 12—24stündigem Stehen fällt man alles Natriumsulfat durch Alkohol (von 93 %), sättigt die Hälfte der Flüssigkeit

mit $ZnCO_3$, filtrirt kochend heifs und giebt zum Filtrate die andere Hälfte der alkoholischen Lösung. Nach 36stündigem Stehen wird das gefällte Zinklaktat abfiltrirt (KILIANI, *B.* 15, 699, vgl. *B.* 15, 136).

Syrup; spec. Gew. = 1,2485 bei 15°/4° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Erstarrt nicht bei —24°. Wandelt sich bei 140°, und auch schon bei längerem Stehen in der Kälte, in das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$ um. Zerfällt beim Destilliren in H_2O, Laktid, Aldehyd, CO und CO_2. Beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 130° entstehen Aldehyd und Ameisensäure (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). $C_3H_6O_3 = C_2H_4O + CH_2O_2$. Beim Erwärmen mit 5—6 Thln. Vitriolöl entweicht reines Kohlenoxyd (PELOUZE, *A.* 53, 121). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methandisulfonsäure gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und CO_2 (DOSSIOS, *Z.* 1866, 451; CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 477); mit Braunstein (oder PbO_2) und H_2SO_4 erhält man Aldehyd und CO_2 (LIEBIG); mit Braunstein und HCl: Aldehyd und Chloral (STÄDELER, *A.* 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; mit $KMnO_4$ entsteht Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$. Bei der Elektrolyse von koncentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und CO_2 gebildet (KOLBE, *A.* 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt. Verbindet sich mit koncentrirter HBr zu α-Brompropionsäure. Brom wirkt bei 100° völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* 120, 227). Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester. Bei der trockenen Destillation des Calciumlaktates entweichen: CO_2, C_2H_4 und C_3H_6 (GOSSIN, *Bl.* 43, 49). Bei raschem Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure und daneben Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet. Erhitzt man Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf 280°, so entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, *H.* 3, 352). PCl_5 und Calciumlaktat liefern α-Chlorpropionsäurechlorid. — Milchsaurer Kalk geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. PASTEUR, *J.* 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, *B.* 11, 1898; *B.* 12, 479; STRECKER, *A.* 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (FITZ, *B.* 13, 1309). Bei der Gährung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sche Buttersäureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwas Aethylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1310).

Nachweis und Bestimmung. Man versetzt die Milchsäurelösung mit Bleiessig und fügt so lange alkoholisches Ammoniak (Alkohol von 90% 10% NH_3 haltend) hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Derselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Er hält 78,5% PbO, entsprechend der Formel $3PbO.2C_3H_6O_3$ (PALM, *Fr.* 22, 223).

Salze (Laktate): ENGELHARDT, MADDRELL, *A.* 63, 88; BRÜNING, *A.* 104, 192. — Das Ammoniaksalz ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme NH_3. — $Na.C_3H_5O_3$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfliefslich. Trägt man in das geschmolzene Salz (bei 130—150°) Natrium ein, so entsteht das zweibasische Salz $C_3H_4Na_2O_3$, eine zerfliefsliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch Wasser in NaOH und $CH_3.CH(OH).CO_2Na$ zerfällt (WISLICENUS, *A.* 125, 49). — $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Bei 250—270° verliert das trockene Calciumlaktat 1 Mol. H_2O und geht in $Ca.C_6H_8O_5 = O(C_2H_4.CO_2)_2Ca$ (= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Calciumlaktat (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 114). Bei der trockenen Destillation von Calciumlaktat entstehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, *A.* 136, 287). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3 + 2H_2O$. Wawellitartige Krystalle. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2Na.C_3H_5O_3 + 2H_2O$. Körner (STRECKER). — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2K.C_3H_5O_3$. (Monokline?) Oktaëder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt Calciumlaktat (STRECKER. *A.* 91, 352). — $Cl.Ca.C_3H_5O_3 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E., M.). — Doppelsalz mit Calciumformiat $CHO_2.Ca.C_3H_5O_3 + CaCl_2 + 10H_2O$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, *A.* 188, 329). — $Sr(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Körner. — $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2C_3H_6O_3$. Krystalle. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Krusten rhombischer Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 405); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thln. Wasser bei 8° (BUFF. *A.* 140, 160); in 55,97 Thln. bei 10° (WISLICENUS, *A.* 126, 228); in 53 Thln. bei 15° (STRECKER, *A.* 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol. Geht beim Behandeln mit Alkohol zum Theil in das amorphe Salz $Zn(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ über, das an der Luft zerfliefst und wieder das krystallisirte Salz (mit $3H_2O$) bildet (KLIMENKO, *Ж.* 12, 98). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2NH_3$. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3NH_3$ (LUTSCHAK,

B. 5, 30). — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 2Na.C_3H_5O_3 + 2H_2O$ (STRECKER). — $Cd(C_3H_5O_3)_2$. Löslich in 10 Thln. kaltem und in 8 Thln. kochendem Wasser (E., M.). — $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (BRÜNING); wird durch Kochen von wässeriger Milchsäure mit HgO erhalten, wobei Aldehyd entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit $Hg_2(NO_3)_2$ erhielten E. und M. rothe Krystalle $Hg_2.(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$, schwer löslich in Wasser. — $Sn.C_3H_4O_3$. Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Fällen von $Na.C_3H_5O_3$ mit $SnCl_2$ erhalten. — $Pb(C_3H_5O_3)_2$. Gummi, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_3H_4O_3$ (MOLDENHAUER, *A.* 131, 333). — $C_3H_5O_3.Bi.C_3H_4O_3$. Körnige Krystalle (ENGELHARDT, *A.* 65, 367; BRÜNING). — $(UrO).C_3H_5O_3$. Hellgelbe, leicht lösliche Krusten. — $Mn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle. — $Fe(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt dem Milchsäuregemisch während der Gährung Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit $FeSO_4$ und fällt das Filtrat mit Alkohol. — Hellgelbe Nadeln; löslich in 48 Thln. Wasser bei 10° und in 12 Thln. kochendem. Unlöslich in starkem Alkohol. — $Co(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem, und in 2,2 Thln. kochendem Wasser; in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt bei 200—210° in CO_2, Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, *A.* 70, 249). — $Cu.C_3H_4O_3$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_3H_5O_3 + H_2O$. Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei 100°. Hält $^1/_2 H_2O$ (KLIMENKO, *Ж.* 12, 97). — Die freie Milchsäure, sowie ihr Zink- und Eisensalz werden in der Medicin benutzt.

Die Ester werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chlorcalcium (SCHREINER, *A.* 197, 12).

Methylester $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH_3$. Siedep.: 144,8 (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1180 bei 0; = 1,0898 bei 19°; = 1,0280 bei 80°; = 1,0176 bei 90° (SCHREINER).

Aethylester $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaktat mit ätherschwefelsaurem Kalium (STRECKER, *A.* 91, 355). Aus Milchsäure, die vorher auf 140—150° erhitzt wurde (BRÜGGEN, *A.* 148, 227), und absolutem Alkohol bei 170° (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 102). — *Darstellung.* Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol in, auf 170—180° erhitzte, Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 125, 58).

Flüssig. Siedep.: 154,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0546 bei 0°; = 1,0308 bei 19°; = 0,9854 bei 60°; = 0,9531 bei 91° (SCHREINER). Mit Wasser mischbar.

$4(C_2H_5.C_3H_5O_3) + CaCl_2$. Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester (STRECKER).

Chloral verbindet sich mit Milchsäureester zu $CCl_3.CH(OH)O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (?), einer zähen Flüssigkeit, welche mit PCl_5 ein nicht flüchtiges Oel **Milchtetrachloräthylsäureäthylester** $CCl_3.CHCl.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (spec. Gew. = 1,42 bei 11°) liefert (HENRY, *J.* 1874, 511).

Isopropylester $C_6H_{12}O_3 = C_3H_5O_3.C_3H_7$. Siedep.: 166—168° (SILVA, *Bl.* 17, 97).

Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = CH_3.CH(OH).CO_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Milchsäure auf 130—140° (PELOUZE, *A.* 53, 114; ENGELHARDT, *A.* 70, 242), und auch schon beim Stehen in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 164, 181). Aus Kaliumlaktat und α-Brompropionsäure bei 100—120° (BRÜGGEN, *Z.* 1869, 338).

Blassgelbe, amorphe Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei 250—260° in CO, CO_2, Aldehyd, Laktid und Citrakonsäure (ENGELHARDT). Einbasische Säure, deren Salze höchst unbeständig sind. Geht, mit Alkalien in Berührung, sofort in Milchsäure über. Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, während Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ in Lösung bleibt.

Laktid $(C_3H_4O_2)_2 = \begin{matrix} CO.O.CH.CH_3 \\ CH_3.\dot{C}H.O.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Milchsäure (J. GAY-LUSSAC, PELOUZE, *A.* 7, 43; PELOUZE, *A.* 53, 116; ENGELHARDT, *A.* 70, 243, 245). — *Darstellung.* Man leitet anhaltend trockene Luft durch, auf 150° erhitzte, Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 167, 318).

Monokline Tafeln. Schmelzp.: 124,5° (WISLICENUS); Siedep.: 255° bei 757 mm (HENRY, *B.* 7, 755). Dampfdichte: 4,81 (ber. = 4,96). In kaltem Wasser kaum löslich; geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. Sehr schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol (ENGELHARDT, *A.* 70, 245). Trockenes Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

Methyläthersäure (Methoxylpropionsäure) $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$ entsteht aus Dinatriumlaktat $Na_2.C_3H_4O_3$ und CH_3J (WISLICENUS, *A.* 125, 53), neben dem Na-Salze $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.Na$. Der Aethylester entsteht aus α-Brompropionsäureäthylester und $CH_3.ONa$ (SCHREINER, *A.* 197, 13).

Die freie Säure bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — Das Silbersalz $Ag.C_4H_7O_3$ ist amorph, leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_5H_{10}O_3 = C_4H_7O_3.CH_3$. Siedep.: 135—138° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 343).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 135,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9906 bei 0°; = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Aethyläthersäure (Aethoxylpropionsäure) $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Natriumalkoholat (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben CH_2J_2 und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204; 118, 325).

Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit konc. HJ, bei 100°, in C_2H_5J und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: BUTLEROW, *A.* 114, 207; MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *Ж.* 12, 454; *A.* 208, 339. — $Ca.(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° wasserfrei; leicht löslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. — Ag.Ā (charakteristisches Salz). Sehr feine seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester durch Behandeln mit Kalium und C_2H_5J (WÜRTZ, FRIEDEL).

Flüssig. Siedep.: 155° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 bei 94° (SCHREINER, *A.* 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol und äthylmilchsaures Salz.

Tetrachloräthyläthersäure $C_5H_6Cl_4O_3$. **Aethylester** $C_7H_{10}Cl_4O_3 = CH_3.CH(O.C_2HCl_4).CO_2.C_2H_5$ s. S. 510.

Isopropyläthersäure $CH_3CH(OC_3H_7).CO_2H$. **Isopropylester** $C_9H_{18}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Milchsäureisopropylester, Natrium und Isopropyljodid (SILVA, *Bl.* 17, 97).

Salpetermilchsäure (Nitromilchsäure) $C_3H_5NO_5 = CH_3.CH(O.NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von konc. HNO_3 und H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532).

Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 bei 13°. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, *B.* 12, 1837). $C_3H_5NO_5 = HCN + C_2H_2O_4 + H_2O$.

Aethylester $C_5H_9NO_5 = CH_3.CH(NO_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY).

Flüssig; siedet unzersetzt bei 178°. Spec. Gew. = 1,1534 bei 13°.

Essigmilchsäure (Acetoxylpropionsäure) $C_5H_8O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Aethylesters (s. d.) mit dem doppelten Volumen Wasser zwei bis drei Stunden lang auf 150° (WISLICENUS, *A.* 125, 60).

Syrup, sehr leicht löslich in Wasser. Kann nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Behandeln mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Zn.A_2$. Gummiartig; zerfällt in wässeriger Lösung sehr leicht in milchsaures und essigsaures Zink.

Aethylester $C_7H_{12}O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 125, 58). — Flüssig. Siedep.: 177° bei 733 mm; spec. Gew. = 1,0458 bei 17°. Mit Wasser nicht mischbar.

Buttermilchsäureäthylester $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(C_4H_7O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumbutyrat, in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, *A.* 112, 235). — Siedep.: 208°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

β-Chlormilchsäure $C_3H_5ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus der Verbindung von Chloraldehyd mit Cyanaldehyd beim Behandeln mit HCl (GLINSKY, *Z.* 1870, 515; FRANK, *A.* 206, 344). Durch Addition von HCl an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ oder von HClO an Akrylsäure (MELIKOW, *Ж.* 13, 157). Bei der Oxydation von Epichlorhydrin C_3H_5ClO (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 193) oder von Monochlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ mit Salpetersäure.

Glänzende rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1880, 775) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 71° (FRANK); 78° (MELIKOW). Verflüchtigt sich weder für sich, noch mit Wasserdämpfen. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Natron

Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ und mit Silberoxyd Glycerinsäure $C_3H_6O_4$. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100° (MELIKOW). Liefert mit NH_3 β-Amidomilchsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Aldehyd, CO_2 und HCl (ERLENMEYER, *B.* 13, 309).

Salze: FRANK. — Die Salze krystallisiren meist gut, bis auf das Baryum- und Bleisalz, die äufserst löslich sind. — $Ca(C_3H_4ClO_3)_2 + 3H_2O$. Tafeln oder Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; sehr leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz ist in Alkohol unlöslich (M.). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rosenrothe Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Seideglänzende, grüne Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Seideglänzende Krystallbüschel. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in AgCl, CO_2 und Aldehyd (GLINSKY).

Methylester $C_4H_7ClO_3 = C_3H_4ClO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (FRANK, *A.* 206, 347). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

Aethylester $C_5H_9ClO_3 = C_3H_4ClO_3.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 205° (FRANK).

Dichlormilchsäure $C_3H_4Cl_2O_3 = CHCl_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Dichloraldehyd, HCN und Salzsäure (GRIMAUX, ADAM, *B.* 10, 903). — *Darstellung.* Das Gemenge von Dichloraldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 8 Stunden lang im Wasserbade, giebt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun im Vakuum destillirt und der Rückstand durch alkoholfreien Aether ausgezogen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29).

Zerfliefsliche Tafeln. Schmelzp.: 76,5—77°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die Salze zersetzen sich leicht unter Bildung von Chloriden.

Aethylester $C_5H_8Cl_2O_3 = C_3H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 30). Entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Trichlormilchsäureester (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 88). Nach RUDNEW (*Ж.* 7, 162) siedet der so dargestellte Ester bei 205—206° unter starker Zersetzung. Siedep.: 219—222° (GRIMAUX, ADAM).

Trichlormilchsäure $C_3H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Chloralhydrocyanid mit konc. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 79). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. rohes Chloralhydrocyanid mit 2 Thln. Salzsäure und leitet, ohne abzukühlen, Salzsäuregas ein, bis klare Lösung erfolgt, dann digerirt man auf dem Wasserbade, bis alle Bläusäure verschwindet, verdunstet die Lösung und zieht den Rückstand mit 2 Thln. Aether aus (PINNER, *B.* 17, 1997).

Prismen. Schmelzp.: 105—110°. Löst sich in Aether. Wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure gespalten. Liefert, bei der Einwirkung von Basen, Derivate des Glyoxals. So entsteht bei der Einwirkung von NH_3: Glykosin $C_6H_6N_4$, von NH_3O: Glyoxin $C_2H_4N_2O_2$, von Phenylhydrazin: Glyoxalphenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Harnstoff wird Acetylenharnstoff gebildet. Die Salze können nur in der Kälte erhalten werden.

$NH_4.C_3H_2Cl_3O_3$. Krystallrinden. — $K.C_3H_2Cl_3O_3$. Prismen.

Aethylester $C_5H_7Cl_3O_3 = C_3H_2Cl_3O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloralid mit Alkohol im Rohr (WALLACH, *A.* 193, 8). Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 83). — *Darstellung.* Man löst 3 Thle. Chloralhydrocyanid in 1 Thl. Alkohol, leitet Salzsäuregas ein und digerirt, so lange die Lösung, beim Behandeln mit Natron, noch Blausäurereaktion zeigt. Dann giefst man die Lösung in die vierfache Menge kalten Wasser und saugt den gefällten Trichlormilchsäureester ab. Den Rest des Esters gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (PINNER, *B.* 18, 754).

Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Siedep.: 233—237°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1940). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Natron oder Baryt entstehen Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und Dichloressigsäure. Wird in alkoholischer Lösung, durch Zink und Salzsäure, zu Dichlormilchsäureester und Chlorakrylsäureester reducirt (PINNER, BISCHOFF); nach RUDNEW erhält man Chlor- und Dichlormilchsäureester.

Essigtrichlormilchsäure $C_5H_5Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061).

Krystallisirt gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

β-Brommilchsäure $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Addition von HBr an Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (MELIKOW, *Ж.* 13, 223; *B.* 13, 958).

Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Aether.

$\alpha\beta$-Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3 = CH_2Br.CBr(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Akroleïnbromid $(C_3H_4O).Br_2$ mit verdünnter HNO_3 in der Kälte, neben einer

flüssigen, in CS_2 löslichen Säure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in CS_2, leicht löslich in Wasser.

β_2-**Dibrommilchsäure** $CHBr_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromaldehydhydrocyanid $CHBr_2.CHO.HCN$ mit starker Salzsäure (PINNER, *B.* 7, 1501). — Nicht krystallisirbar.

Isomere (?) Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom s. Dibrombrenztraubensäure.

β_3-**Tribrommilchsäure** $C_3H_3Br_3O_3 = CBr_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromal, Blausäure und Salzsäure (PINNER, *B.* 7, 1501). — *Darstellung:* WALLACH, *A.* 193, 50. Krystalle. Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_7Br_3O_3 = C_3H_2Br_3O_3.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 44—46° (WALLACH, *A.* 193, 52).

β-**Jodmilchsäure** $C_3H_5JO_3 = CH_2J.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Chlormilchsäure und KJ bei 50° (GLINSKY, *B.* 6, 1257). — Schmelzp: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

Dilaktylsäuren $C_6H_{10}O_5$. 1. Einbasische Säure $CO_2H.CH(CH_3).O.CO.CH(OH).CH_3$.

Aethylester $C_8H_{14}O_5 = C_6H_9O_5.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung bei 100° (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 112). Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

2. Zweibasische Dilaktylsäure $O[CH(CH_3).CO_2H]_2$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionsäureester mit Natriummilchsäureester $CH_3.CH(ONa).CO_2.C_2H_5$ bei 110—120° (BRÜGGEN, *A.* 148, 224). — Siedet im Vakuum bei 190°. Wird von wässerigem koncentrirtem Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milchsäure und Milchäthyläthersäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid $C_8H_{15}NO_4 = (CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).O.CH(CH_3).CO.NH_2$ (?), das sich nicht in Wasser löst und beim Kochen mit Aetzkali in Milchsäure und Milchäthyläthersäure zerfällt.

Der Bildung nach käme diesem Ester folgende Formel zu: $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$ und mithin dem daraus gebildeten Amid $C_8H_{15}NO_4$ die oben angegebene Formel. Es ist aber dann sehr eigenthümlich, dass beim Behandeln dieses Esters mit alkoholischem Kali ein milchäthyläthersaures Salz entsteht, während man doch die Entstehung eines milchsauren Salzes erwarten sollte. $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2KOH + H_2O = 2C_2H_6O + 2CH_3.CH(OH).CO_2K$. Statt dessen erfolgt folgende Spaltung: $O[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2KOH = C_2H_6O + CH_3.CH(OH).CO_2K + CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2K$. BRÜGGEN ertheilt daher dem Ester die Formel: $C_2H_5O.CH(CH_3).CO.O.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

Trilaktylsäurediäthylester $C_{13}H_{22}O_7 = \begin{array}{l} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ \quad\;\, O \qquad\quad CH_3 \\ CH_3.CH.CO_2.CH.CO_2.C_2H_5 \end{array}$ (?). *Bildung.* Aus Laktid und Milchäthyläthersäureäthylester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 101). Dickflüssig; Siedep.: 270°. Zerfällt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.

2. **Paramilchsäure** (optisch aktive Aethylidenmilchsäure, Fleischmilchsäure). *Vorkommen.* Neben Aethylenmilchsäure (? WISLICENUS, *A.* 167, 302) in der Flüssigkeit des Muskelfleisches (LIEBIG, *A.* 62, 326). In der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 123, 354). Im Harn bei Phosphorvergiftung (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 138). — *Bildung.* Bei der Gährung des Inosits mit faulem Käse (HILGER, *A.* 160, 335; vgl. dagegen VOHL, *B.* 9, 984). Bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben- oder Milchzucker, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben gewöhnlicher Milchsäure, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, *B.* 7, 1567). Das im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Säure Fleischmilchsäure. Bei mehrwöchentlichem Stehen von gewöhnlichem milchsaurem Ammoniak mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) entsteht Rechtsmilchsäure (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2720). — *Darstellung.* Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von der Darstellung des Kreatins wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man bindet die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz mit H_2S und neutralisirt mit Zinkoxyd. Die bis zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4—5fachen Vol. Alkohol gefällt. — Oder: man löst 1 Thl. Fleischextrakt in 4 Thln. warmem Wasser und fällt mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90%. Das Filtrat vom zähen Niederschlag verdunstet man zum dünnen Syrup und fällt mit dem drei- bis vierfachen Vol. Alkohol. Man verdunstet nun abermals, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS: KLIMENKO, *Ж.* 12, 17).

Quantitative Bestimmung der Milchsäure im Fleisch: BÖHM, *J. Th.* 1880, 88.

Syrup. Drehungsvermögen = + 3,5° (W.), — 2,4° (KLIMENKO). Verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure, aber nicht zu Malonsäure $C_3H_4O_4$ oxydirt (WISLICENUS). (DOSSIOS [*Z.* 1866, 449] erhielt bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure.) Geht bei gewöhnlicher Temperatur, in einer trockenen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nach links dreht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann daher die Paramilchsäure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, *A.* 105, 313).

Die Salze der Fleischmilchsäure (ENGELHARDT, *A.* 65, 359) sind in Wasser löslicher als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ (ENGELHARDT). Hält $4\frac{1}{2}H_2O$ (WISLICENUS). Löslich in 12,4 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. Krystallisirt aus Wasser mit $5H_2O$; die Krystalle mit $5H_2O$ gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in das Salz mit $4H_2O$ über. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 14—15° und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98 %) (W.). Die wässerige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$; durch Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (KLIMENKO). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln (K.).

Aethylester. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Aethyljodid oder durch Erhitzen von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Aethylester der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -14,19°$ (KLIMENKO).

3. **Aethylenmilchsäure** $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). *Vorkommen.* Im Fleische (?). Bei der Darstellung des paramilchsauren Zinks aus Fleischextrakt bleibt in der alkoholischen Mutterlauge ein amorphes Zinksalz, das sich ganz wie äthylenmilchsaures Salz verhält (WISLICENUS, *A.* 167, 355). — *Bildung.* Aus salzsaurem Glykolester und KCN, neben etwas Hydrakrylsäure (WISLICENUS, *B.* 8, 1206) und wenig gewöhnlicher Milchsäure (WISLICENUS, *A.* 128, 1; 167, 346). $CH_2(OH).CH_2Cl + CNK = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$ und $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$. ERLENMEYER (*A.* 191, 268) erhielt auf diese Weise nur Hydrakrylsäure, neben wenig Gährungsmilchsäure. Rohe β-Jodpropionsäure giebt beim Behandeln mit Ag_2O, neben Hydrakrylsäure, etwas Aethylenmilchsäure (WISLICENUS).

Syrup. Giebt mit HJ keine β-Jodpropionsäure. Salpetersäure oder Chromsäure oxydiren die Aethylenmilchsäure zu CO_2 und Oxalsäure. Die Salze sind amorph, in Wasser äufserst leicht löslich. Das Zinksalz bildet mit dem Calciumsalz kein Doppelsalz.

$Na.C_3H_5O_3$. Zersetzt sich bei 160°, unter Wasserabgabe, ohne zu schmelzen. — $Ca(C_3H_5O_3)_2$. Zerfliefsliches Gummi; löst sich leicht in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2$. Zerfliefsliches Gummi.

α-Chlormilchsäure $OH.CH_2.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). Aus Akrylsäure $C_3H_4O_2$ und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser auf αβ-Dichlorpropionsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 273).

Nicht destillirbarer Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze sind höchst unbeständig. Bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wird Oxyakrylsäure gebildet. Liefert mit NH_3 β-Amidomilchsäure. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Salzsäure bei 100° zu αβ-Dichlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam in Hydrakrylsäure übergeführt (MELIKOW, *Ж.* 13, 164).

$Zn(C_3H_4ClO_3)_2$. Gummiartig, hygroskopisch. Löslich in Wasser und Alkohol (Trennung von β-chlormilchsaurem Zink) (M., *Ж.* 13, 166; *B.* 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu zersetzen.

Der **Aethylester** siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespalten. Mit Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

α-Brommilchsäure $C_3H_5BrO_3 = OHCH_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von αβ-dibrompropionsaurem Silber mit Wasser (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 236). $CH_2Br.CHBr.CO_2Ag + H_2O = C_3H_5BrO_3 + AgBr$.

Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Ag_2O und Wasser in Glycerinsäure $C_3H_6O_4$ über. — $Zn.\bar{A}_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gallertartig gefällt.

4. **Hydrakrylsäure** $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäure und Silberoxyd in der Wärme (SOKOLOW, *A.* 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakylsäure $C_6H_{10}O_5$ und Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (WISLICENUS, *A.* 160, 10). Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, *A.* 200, 81). Beim Kochen von β-$C_3H_5JO_2$ mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, *A.* 157, 298). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf 100° entstehen Hydrakrylsäure und Aethylenmilchsäure (LINNEMANN, *B.* 8, 1095); ERLENMEYER erhielt nur Hydrakrylsäure. Beim Behandeln von Aethylenchlorhydrin C_2H_5ClO mit KCN und HCl, neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von Aethylencyanhydrin $C_2H_5(CN)O$ mit Salzsäure, neben Akrylsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 268). — *Darstellung.* β-Jodpropionsäure wird in warmer, wässeriger Lösung mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss versetzt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man verdampft zur Trockne und zieht das hydrakrylsaure Natrium durch Alkohol von 95 % aus. Die rückständigen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdampft das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit 90 procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS).

Syrup; zerfällt beim Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, *A.* 122, 366). Geht beim Erhitzen mit HJ sehr leicht in β-Jodpropionsäure über. Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu CO_2 und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht aufserdem Glykolsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure gebildet. Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungsmilchsäure). Liefert mit Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, Parakrylsäure $C_3H_4O_2$. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf 250° werden akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, *A.* 174, 286).

Das Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystalliren nur, wenn die Lösung die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Salze 2 Mol. H_2O, indem Salze $Me.C_6H_8O_4$ entstehen.

Salze: WISLICENUS, *A.* 166, 12. — $Na.C_3H_5O_3$. Undeutliche Krystalle; Schmelzp.: 143°. Zerfliefslich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95 procentigem. Verliert bei 180—200° genau $1H_2O$. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (SOKOLOW), sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.: 140—145°. — Doppelsalz von akrylsaurem und hydrakrylsaurem Calcium $C_3H_3O_2.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$. Entsteht direkt beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, *A.* 157, 298). — Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Trikline Krystalle. Schmilzt bei 60° und wasserfrei bei 160°. 100 Thle. des wasserhaltigen Salzes lösen sich bei 16,5° in 89 Thln. Wasser. — $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 15°. In siedendem Wasser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, *A.* 157, 291). — $Ag.C_3H_5O_3$. Prismen und Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich.

Dihydrakrylsäure $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Akrylsäure u. a. Säuren, beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Wasser und Silberoxyd (WISLICENUS, *A.* 166, 39; vgl. *B.* 3, 809). Man bindet die gebildeten Säuren an Natron und kocht die Natronsalze mit Alkohol von 95 % aus. Das Ungelöste wird in Wasser gelöst, die Lösung durch etwas mehr als das gleiche Volumen absoluten Alkohols gefällt und die filtrirte Lösung verdampft. Den Rückstand kocht man mit viel Alkohol von 90 % aus; beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium aus.

Das Salz $Na_2.C_6H_8O_5$ bildet seideglänzende, krystallinische Massen. Unlöslich in Alkohol von 95 %, löslich in heifsem Alkohol von 90 %. Liefert mit HJ β-Jodpropionsäure. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $BaCl_2$ und $MgSO_4$. Giebt mit Bleinitrat einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleinitrat löst.

3. Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$.

1. **α-Oxybuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Ag_2O (NAUMANN, *A.* 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 279). Aus Propionaldehyd, HCN und HCl (PRZIBYTEK, *Ж.* 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage bei 0° mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann [$1\frac{1}{2}$ Vol.] Salzsäure [spec. Gew. = 1,185] hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 16—18° erhitzt man einige Stunden auf 60—70° und schüttelt dann mit Aether aus). Beim Erhitzen von Aethyl-

tartronsäure $C(C_2H_5)(OH)(CO_2H)_2$ auf 180° (GUTHZEIT, *A.* 209, 234). — *Darstellung.* Man kocht Chlor- oder Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 242).

Krystallinisch, zerfliefslich. Schmilzt bei 43—44° (die sublimirte Säure bei 42—42,5°). Sublimirt bei 60—70°. Siedet unter Zersetzung (und Anhydridbildung?) bei 255—260°. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 311). Nach LEY (*Ж.* 9, 131) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure.

Salze: MARKOWNIKOW. — $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser. — $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17—18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (PRZ.). — $Ag.C_4H_7O_3$. Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 167° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0044 bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Methyläthersäure (Methoxylbuttersäure) $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen aus α-Brombuttersäureestern und Natriummethylalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 548).

Flüssig. Löslich in Alkohol, Aether und Wasser.

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 120°). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 120°). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3.CH_3$. Siedep.: 150—155° (DUVILLIER).

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 148° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9482 bei 0°, = 0,9223 bei 24°, = 0,8854 bei 60°, = 0,8620 bei 84° (SCHREINER, *A.* 197, 16). Siedep.: 159—161° (DUVILLIER).

Aethyläthersäure $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester $C_4H_6(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Brombuttersäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 532).

Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$K.C_6H_{11}O_3$. Sehr zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. — $Ag.C_6H_{11}O_3$.

Methylester $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$. Siedep.: 156—158° (DUVILLIER).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 168—174° (D.); 168,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9030 bei 0°, = 0,8804 bei 22°, = 0,8376 bei 63°, = 0,8086 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 16), = 0,930 bei 19° (D.).

Acetoxylbuttersäureäthylester $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH_2CH(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 373). — Siedep.: 198°.

Butyroxylbuttersäureäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_6(C_4H_7O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brombuttersäureester und Kaliumbutyrat (GAL). — Siedep.: 215°.

Bromoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrombuttersäure mit Baryt (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179).

Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Geht beim Erwärmen mit Silberoxyd in Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$ über.

$Ba(C_4H_6BrO_3)_2$. Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser. — $Ag.C_4H_6BrO_3$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

2. **β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im diabetischen Harn (E. KÜLZ, *Zeitschr. f. Biolog.* 20, 165; MINKOWSKI, *Fr.* 24, 153). — *Bildung.* Aus Acetylessigester und Natriumamalgam, in der Kälte (WISLICENUS, *A.* 149, 205). Das Nitril entsteht aus Propylenchlorhydrin $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ und alkoholischem Cyankalium bei 100° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 237). — Zäher Syrup. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destilliren in Wasser und α-Crotonsäure.

Salze: WISLICENUS, *A.* 149, 210. — $Na.C_4H_7O_3$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Krusten. Aeufserst zerfliefslich. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 100°). — $Zn.\bar{A}_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrün, amorph, äufserst leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$. Haarfeine Krystalle.

Die Säure im Harn gleicht ganz der β-Oxybuttersäure ist aber linksdrehend. Bei der Destillation zerfällt sie in α-Crotonsäure und Wasser (R. KÜLZ, *Arch. f. Path. u. Pharmak.* 18, 291). — Das Zinksalz krystallisirt in Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen und auch nicht ganz leicht in Wasser. Das Cadmiumsalz krystallisirt in Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus Wasser); für die wässerige Lösung (1,4 % Salz enthaltend) ist $[\alpha]_D = -8,64°$ (E. KÜLZ).

Aethoxylbuttersäure $C_6H_{12}O_3$ = $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure ist identisch mit Cyanallylalkoholat (PINNER, *B.* 12, 2057). $C_3H_5.CN + C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salzsäure entsteht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbuttersäure. — Flüssig. Siedep.: 213—220°.

Chloroxybuttersäuren. 1. α-Säure $CH_3.CH(OH).CHCl.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Crotonsäure und HClO (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49; MELIKOW, *Ж.* 16, 518). — *Darstellung.* Man versetzt eine wässerige Lösung von α-Crotonsäure, unter Abkühlen, mit nicht überschüssiger unterchloriger Säure, konzentrirt die Lösung auf dem Wasserbade und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird mit $ZnCO_3$ gesättigt, die Lösung des Zinksalzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das auskrystallisirte Zinksalz mit H_2SO_4 und Aether behandelt (MELIKOW).

Lange, zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (M.). Wird von alkoholischem Kali in β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ übergeführt.

Salze: MELIKOW. — $Ca(C_4H_6ClO_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser.

2. β-Säure $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von β-Methylglycidsäure $CH_3.\overline{CH.-O-.CH}.CO_2H$, bei 0°, mit HCl (MELIKOW, *Ж.* 16, 523). Man verdunstet die Lösung über CaO und schüttelt den Rückstand mit Aether aus.

Lange, nicht zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 85—86°. In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali in HCl und β-Methylglycidsäure zerlegt.

$Ca.\bar{A}_2 + xH_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 75°. Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3. γ-Säure $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, bei der Einwirkung von HClO auf Isocrotonsäure (MELIKOW, *Ж.* 16, 541). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Zinksalze. Das Salz der β-Säure krystallisirt und ist viel weniger löslich in Wasser als jenes der γ-Säure.

Flüssig. Liefert mit alkoholischem Kali γ-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$. — Das Zinksalz ist gummiartig; leicht löslich in Wasser.

α-Bromoxybuttersäure $C_4H_7BrO_3$ = $CH_3.CH(OH).CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von αβ-Dibrombuttersäure $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 389). Aus β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ und HBr (MELIKOW, *Ж.* 16, 525). — Lange Prismen. Schmelzp.: 90° (M.). Löslich in Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert bei anhaltendem Kochen mit Wasser Dioxybuttersäure.

Dieselbe Säure (?) entsteht beim Kochen von αβ-Dibrombuttersäure mit (1/2 Mol.) Sodalösung (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). — Syrup. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

3. **γ-Oxybuttersäure** (normale) $OH.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe das Anhydrid dieser Säure (SAYTZEW, *A.* 171, 270; *J. pr.* [2] 25, 63). Beim Kochen von Trimethylenbromhydrin $CH_2Br.CH_2.CH_2(OH)$ mit KCN (und Alkohol) und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kali (FRÜHLING, *M.* 3, 700). Oxyäthylacetessigester zerfällt beim Kochen mit konc. Barytwasser in γ-Oxybuttersäure, Essigsäure und Alkohol (CHANLAROW, *A.* 226, 327). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + C_2H_4O_2 + C_2H_6O$.

Bleibt bei —17° flüssig. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt bei 100° zum gröfsten Theile in Wasser und das Anhydrid $C_4H_6O_2$. Diese Spaltung erfolgt auch schon, obgleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur; sie ist eine vollständige bei der Destillation. Wird von Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: SAYTZEW, *J. pr.* [2] 25, 67. — $Na.C_4H_7O_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zerfliefsliche, krystallinische Masse. — $K.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). Warzen (aus alkoholischer Lösung). — $Ca.\bar{A}_2$. Zerfliefsliches Gummi. Erstarrt beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (FRÜHLING). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110° getrocknet). Krystallinisch erstarrender Syrup. Unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Syrup, der zur undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. — Das Kupfersalz ist ein dunkelblaues Gummi. — Das Silbersalz scheidet rasch Silber aus.

Anhydrid $C_4H_6O_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Succinylchlorid (gelöst in Eisessig + Aether) mit Natriumamalgam (SAYTZEW, *A.* 171, 261; *J. pr.* [2] 25, 64). $COCl.CH_2.CH_2.COCl + H_4 = C_4H_6O_2 + 2HCl$. Bei der Destillation von Aethylenmalonsäure $C_5H_6O_4$ oder von γ-Oxyäthylmalonsäureanhydrid (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 22). $C_5H_6O_4 = C_4H_6O_2 + CO_2$. — Bleibt bei —17° flüssig. Siedep.: 206° (kor.); spec. Gew.

= 1,1441 bei 0°; 1,1286 bei 15°/0° (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Kochen mit Wasser oder Soda langsam in die Säure über, rascher durch Kochen mit Baryt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydirt. PCl_5 erzeugt eine Verbindung $C_4H_6Cl_2O$. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Jodbuttersäure (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 25, 70).

4. **Oxyisobuttersäure** (Butyllaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure) $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 111, 320). $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_3 + NH_4Cl$. Bei der Oxydation von Amylenglykol mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A.* 107, 197). Aus Oxalsäuredimethylester und Zinkmethyl (resp. einem Gemisch von Zink und Methyljodid) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 133, 80). $\begin{matrix}CO.OCH_3\\ \vdots\\ CO.OCH_3\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = \begin{matrix}C(CH_3)_2.OZn.OCH_3\\ \vdots\\ CO_2.CH_3\end{matrix}$ und $\begin{matrix}C(CH_3)_2OZn.OCH_3\\ \vdots\\ CO_2.CH_3\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\ \vdots\\ CO_2H\end{matrix} + ZnO + 2CH_4O$. Aus Bromisobuttersäure und Baryt (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 228) oder besser mit Soda (FITTIG, *A.* 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (MEYER, *A.* 219, 240) oder von Mesityloxyd $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$ (PINNER, *B.* 15, 591) mit Chamäleonlösung. Beim Versetzen von salzsaurer α-Amidoisobuttersäure mit Natriumnitritlösung (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1973). Beim Erhitzen von Acetonchloroform mit Wasser auf 180° (WILLGERODT, *B.* 15, 2307). $(CH_3)_2.C(CCl_3).OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + 3HCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. Oxalsäuredimethylester und 2 Mol. Methyljodid und erhitzt 96 Stunden lang auf 30—50°. Die krystallinisch erstarrte Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht. Man entfernt das gelöste Jod durch Ag_2O und den freien Baryt durch CO_2 (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 25). Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach dreiwöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abdestillirt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (MARKOWNIKOW, *A.* 146, 339).

Hygroskopische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirt schon bei 50°. Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei 79° (M.). Siedep.: 212° (F., D., *A.* 133, 83). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton gebildet.

Salze: MARKOWNIKOW, *A.* 153, 232. — $Ca(C_4H_7O_3)_2$ (bei 120°). Warzen, sehr leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt die koncentrirte, wässerige Lösung. — $Ba.\bar{A}_2$. Prismen, in Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei 15° (WÜRTZ), leichter in heifsem; fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_3$. Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem (M.).

Aethylester $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J bei 130° (FITTIG, *A.* 188, 54). — Siedep.: 150° (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkohol und Säure zerlegt. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Methakrylsäureester $C_4H_5O_2.C_2H_5$ über (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 136, 12).

Aethoxylisobuttersäure $C_6H_{12}O_3 = (CH_3)_2.C(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 449).

Siedep.: 180° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei 0°, = 1,0101 bei 16°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

$Ba(C_6H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Prismen, löslich in Alkohol und heifsem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Monochloroxyisobuttersäure $C_4H_7ClO_3 = \begin{matrix}CH_3\\ CH_2Cl\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Blausaures Monochloraceton wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, *B.* 5, 866). Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Methakrylsäure $CH_2:C(CH_3).CO_2H$ mit unterchloriger Säure, bis Gelbfärbung eintritt (MELIKOW, *Ж.* 16, 529). Aus α-Methylglycidsäure $CH_3.C(CO_2H).CH_2$ (mit O-Brücke zwischen C und CH_2) und höchst koncentrirter Salzsäure (MELIKOW).

Lange, durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 106—107°; Siedep.: 230 bis

235° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali α-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$.

Salze: MELIKOW. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten, in Nadeln ab. Wird bei 80—90° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Scheidet sich beim Verdunsten an der Luft als Krystallpulver ab. Leicht löslich in Wasser.

Der **Aethylester** ist nicht unzersetzt flüchtig (BISCHOFF).

Dichloroxyisobuttersäuren $C_4H_6Cl_2O_3$. 1. Unsymmetrische (α-)Säure. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CHCl_2}\!>\!C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von blausaurem Dichloraceton mit mäſsig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 8, 1334).

Prismen; Schmelzp.: 82—83°. Nicht destillirbar. Löslich in Aether.

Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwärmen.

$Ag.C_4H_5Cl_2O_3$. Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen entsteht sofort AgCl.

Aethylester $C_6H_{10}Cl_2O_3 = C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$. Siedet unter Zersetzung bei 208—215° (BISCHOFF).

2. Symmetrische (s-)Säure $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5$ entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin mit Chlorameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2222). $(CH_2Cl)_2.CH(OH) + Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + (CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5$. Gleichzeitig entstehen Kohlensäureester, CO_2 und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich gebildet infolge einer Zersetzung des Esters: $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 = (CH_2Cl)_2.CH(OH) + CO_2 + C_2H_4$. Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf 30° eines Gemisches von 50 g s-Dichloraceton mit 20 g Blausäure, in koncentrirter, wässeriger Lösung und 5—10 ccm Alkohol, das man vorher zwölf Stunden hat kalt stehen lassen (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 20). Die Flüssigkeit wird zuletzt mit 2 Vol. Salzsäure vermischt, das Gemenge mit Salzsäuregas gesättigt, dann zwölf Stunden gekocht, hierauf im Vakuum destillirt und dem Rückstande, durch Aether, die freie Dichloroxyisobuttersäure entzogen.

Lange, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 91—92°. Zerflieſslich; leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit KCN entsteht Citronensäurenitril.

Der **Aethylester** siedet unzersetzt bei 225—230° (KELLY, *B.* 11, 2222). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge langsam verseift; dabei entsteht Glycerin.

Trichloroxyisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_3 = CH_3.C(CCl_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichloracetonhydrocyanid und HCl (BISCHOFF, *B.* 8, 1339). — Syrup. Aeuſserst zersetzbar.

Chloroxybuttersäure von unbekannter Struktur $C_4H_7ClO_3$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreier Blausäure auf 120—150° (HÖRMANN, *B.* 12, 23). $C_3H_5OCl + HCN = C_3H_6ClO.CN$. Das Nitril wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift.

Leicht löslicher, dicker Syrup. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar. Die freie Säure geht, beim Stehen über Schwefelsäure, in ein in Wasser und Aether lösliches Gummi über — offenbar das Säureanhydrid.

Bromoxyisobuttersäure $C_4H_7BrO_3 = CH_3.C(CH_2Br)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromisobuttersäure $CH_3.CBr(CH_2Br).CO_2H$ mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 376). Aus α-Methylglycidsäure $\overset{-O-}{CH_2.C}(CH_3).CO_2H$ und HBr (MELJKOW, *Ж.* 16, 533).

Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in CS_2 und $CHCl_3$, löslich in Aether und in heiſsem Benzol. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Dioxyisobuttersäure (?). Wird, beim Erwärmen mit Alkalien, leicht zersetzt unter Bildung von Brommetall. Wird von Natriumamalgam in Oxyisobuttersäure umgewandelt.

Dibutyllaktinsäure $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$ s. Säuren $C_8H_{14}O_5$.

4. Säuren $C_5H_{10}O_3$.

1. **α-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei fünf- bis sechsstündigem Digeriren, im Rohr, von Butyraldehyd mit (1 Mol.) Blausäure (von 40%) bei 50—60° und zuletzt bei 100° (MENOZZI, *G.* 14, 16; JUSLIN, *B.* 17, 2505). Das gebildete Nitril wird vorsichtig mit konc. HCl übergossen, dann Wasser hinzugegeben und zwei Stunden lang gekocht. Die freie Säure wird mit Aether ausgeschüttelt, mit Natron neutralisirt und durch $ZnSO_4$ gefällt. Das Zinksalz

zerlegt man durch H_2S. Entsteht auch beim Kochen von α-Bromvaleriansäure mit Soda (JUSLIN, *B.* 17, 2504).

Grofse Tafeln. Schmelzp.: 31° (M.); 28—29° (J.). Sehr hygroskopisch. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, schon in der Kälte, in das Anhydrid über.

Salze: MENOZZI. — $Ca(C_5H_9O_3)_2$. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,56 Thle. und bei 100° 3,60 Thle. Salz. Weniger löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Blätter (JUSLIN). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Scheidet sich aus kochender Lösung in langen, glänzenden Nadeln ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,736 Thle. und bei 100° 1,011 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol etwas leichter löslich. — $Cd.\bar{A}_2$. Kleine, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,832 Thle. und bei 100° 0,983 Thle. Salz. Etwas leichter löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrün. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Schuppen (J.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (MENOZZI, *G.* 14, 19). — Flüssig. Siedep.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Trichlor-α-Oxyvaleriansäure (Trichlorvalerolaktinsäure) $C_5H_7Cl_3O_3 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrocyanid mit starker Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 99).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 140°. In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol oder Aether. Geht, beim Behandeln mit Zn und HCl, in eine Säure $C_5H_7ClO_3$ über.

$Na.C_5H_6Cl_3O_3 + H_2O$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492).

Aethylester $C_7H_{11}Cl_3O_3 = C_5H_6Cl_3O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492).

Zolllange Prismen. Schmelzp.: 40°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 255°. Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich ein Gemenge von Salmiak und dem Körper $C_5H_7ClN_2O$ aus. Dieser ist in heifsem Aether und Benzol schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei 118°, geht beim Erwärmen mit Alkohol in den Körper $C_5H_6ClNO_2$ über. Letzterer schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, löst sich in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als der Körper $C_5H_7ClN_2O$ und giebt mit $AgNO_3$ keine Fällung (Unterschied von $C_5H_7ClN_2O$).

Essigtrichlorvalerolaktinsäure $C_7H_9Cl_3O_4 + H_2O = C_4H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 84°. In kaltem Wasser schwer löslich. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Die wasserfreie Verbindung (durch Trocknen bei 100° gebildet) ist ein Syrup.

Chlordibromvalerolaktinsäure $C_5H_7Br_2ClO_3$. *Bildung.* Aus Chlorangelaktinsäure $C_5H_7ClO_3$ (in Eisessig gelöst) und Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

Krystalle; Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol.

2. **γ-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Das Anhydrid dieser Säure findet sich im rohen Holzessig (GRODZKI, *B.* 17, 1369). — *Bildung.* Das Anhydrid entsteht: 1. beim Kochen von γ-Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure und HBr gebildet) mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 96); 2. beim Erhitzen von γ-Oxypropylmalonsäure oder deren Anhydrid auf 200° (HJELT, *A.* 216, 56). $OH.C_3H_6.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_{10}O_3$. Beim Behandeln von Lävulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (WOLFF, *A.* 208, 104). — *Darstellung.* Man behandelt eine, anfangs auf 0° abgekühlte, Lösung von 1 Thl. Lävulinsäure in 50 Thln. Wasser mit Natriumamalgam (60 g vierprozentigen Amalgams auf 1 g Säure), säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und kocht einige Minuten am Kühler. Die erkaltete Flüssigkeit übersättigt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht das Anhydrid in den Aether über (WOLFF; vgl. NEUGEBAUER, *A.* 227, 101).

Die freie Säure ist sehr unbeständig; schon bei kurzem Kochen ihrer (angesäuerten) wässerigen Lösung geht sie in das Anhydrid über.

Salze: MESSERSCHMIDT. $Ca(C_5H_9O_3)_2$ (bei 80°). Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Völlig amorphe Masse. Zerfliefslich. Leicht löslich in heifsem, absolutem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in grofsen, triklinen Nadeln.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = OH.C_4H_8.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht getrocknetes γ-oxyvaleriansaures Silber mit (3/4 Mol.) Aethyljodid und zieht dann den gebildeten Ester durch Aether aus (NEUGEBAUER, *A.* 227, 101).

Flüssig. Mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser. Zerfällt beim Destilliren gröfstentheils in Aethylalkohol und γ-Oxyvaleriansäureanhydrid. Mit Ammoniakgas entsteht das entsprechende Amid $C_5H_9O_2.NH_2$.

Anhydrid (Lakton) $C_5H_8O_2 = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO$ (O-Brücke). Schwach riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 207—208° (i. D.); spec. Gew. = 1,072 bei 0° (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 97). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar zu einer völlig neutral reagirenden Flüssigkeit. Wird aus dieser Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Liefert beim Kochen mit Basen, langsamer beim Kochen mit $CaCO_3$, Salze der Oxyvaleriansäure. Bei längerem Kochen des Anhydrids mit (6 Thln.) Wasser gehen nur 6,6% desselben in γ-Oxyvaleriansäure über (RÜHLMANN, FITTIG, *A.* 226, 343). Wird von Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor erst bei 220—250° angegriffen und dabei in normale Valeriansäure umgewandelt. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Liefert beim Kochen mit Natriumalkoholat das Anhydrid der einbasischen Säure $C_{10}H_{16}O_4$.

Bromoxyvaleriansäure $C_5H_9BrO_3 = CH_3.CH(OH).CHBr.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei zweistündigem Kochen von βγ-Dibromvaleriansäure $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 102).

Gelbes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Nicht destillirbar. Reagirt neutral. Löslich in Wasser und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Dioxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_4$ über.

3. **α-Methyl-α-Oxybuttersäure** (Methoäthoxalsäure) $C_2H_5.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Methyljodid, Aethyljodid und granulirtem Zink bei 35—40°, neben etwas des Zinksalzes (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 37). Bei der Oxydation von Methyläthylessigsäure mit verdünnter Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 282). Durch Erhitzen von Methyläthylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ mit wasserfreier Blausäure im Rohre auf 70—80° und Zerlegen des gebildeten Nitrils $CH_3.C(OH)(CN).C_2H_5$ durch Salzsäure (BÖCKING, *A.* 204, 18). Durch Kochen von Methyläthylbromessigsäureester $CH_3.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Sodalösung (BÖCKING, *A.* 204, 24).

Krystallinisch; Schmelzp.: 66° (BÖCKING); 68° (MILLER). Sublimirt bei 90° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 440). Wird von HJ langsam zu Methyläthylessigsäure reducirt (BÖCKING). Giebt bei 200stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115—130° Methylcrotonsäure $C_5H_8O_2$ (MILLER).

$Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (BÖCKING). — $Ag.\bar{A}$. Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. Siedep.: 165,5°; spec. Gew. = 0,9768 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 39). Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit PCl_3 Methylcrotonsäureester $CH_3.CH:C(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

4. **α-Methyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Methylacetessigäther $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (ROHRBECK, *A.* 188, 229). Man operirt in der Kälte und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit H_2SO_4, um eine Spaltung des Methylacetessigäthers zu vermeiden.

Gelber Syrup, bleibt bei — 20° flüssig; geht beim Destilliren oder Erhitzen mit HJ auf 110° in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, *B.* 10, 1954). Bei langem Stehen über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid $C_{10}H_{18}O_5$.

$Na.C_5H_9O_3$ (bei 100°). Krystallpulver; Schmelzp.: 210° (MILLER, *A.* 200, 269). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser (MILLER). — $Ag.C_5H_9O_3$. Blättchen, in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus aktiver Valeriansäure) mit Baryt erhielt LEY (*Ж.* 9, 133) eine syrupförmige Säure, die er für identisch mit α-Methyl-β-Oxybuttersäure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer lösliche, sechsseitige, grüne Tafeln.

5. **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 206), oder mit Aetzkali (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 106). Aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus Oxalsäurediäthylester, Isopropyljodid und Zink (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 517). Das Nitril der Säure entsteht leicht aus HCN und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe 3/4 Stunden lang

mit dem dreifachen Volumen koncentrirter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche der Lösung, durch Aether, entzogen werden kann (LIPP, *A.* 205, 28).

Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809). Schmelzp.: 82° (SCHMIDT, SACHTLEBEN); 83° (LIPP); 86° (LEY, POPOW, *A.* 174, 64). Verflüchtigt sich schon bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 100° oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 130—140°, in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LEY, *Ж.* 9, 131) oxydirt.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. — $Na.C_5H_9O_3$. Warzen. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Verwachsene Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Verwachsene Nadeln. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisirte Salz hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (SCHMIDT, SACHTLEBEN), $4H_2O$ (LIPP), von denen aber $2\frac{1}{2}H_2O$ an der Luft entweichen. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. — $Zn.\bar{A}_2$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem nicht viel leichter. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, hellgrüne Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. — $Ag.\bar{A}$. Federförmige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_5.J$ (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 110). — Siedep.: 175°.

Anhydrid (Valerolaktid) $C_5H_8O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Oxyisovaleriansäure im Rohre auf 200° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 112).

Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmelzp.: 136°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Wird von verdünnten Alkalien und Ammoniak kaum angegriffen.

α-**Aethoxylisovaleriansäure** $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester $C_5H_8(OC_2H_5)O_2.C_2H_5$ aus α-Bromisovaleriansäureester und Natriumalkoholat (DUVILLIER, *Bl.* 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in siedendem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

6. β-**Oxyisovaleriansäure** (β-Oxyisobutylameisensäure) $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der Kälte (M. u. A. SAYTZEW, *A.* 185, 163). Bei der Oxydation von Isobutylameisensäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, *A.* 200, 273). — *Darstellung.* Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleonlösung (84 g $KMnO_4$, 2100 g H_2O) (SCHIROKOW, *J. pr.*[2] 23, 206).

Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Aceton oxydirt. Liefert mit HJ β-Jodisovaleriansäure.

Salze: SAYTZEW. — $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 12H_2O$. Amorph, in Wasser leicht löslich. Das wasserfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich; krystallisirt auch rhombisch mit $2H_2O$ (MILLER). — $Ag.\bar{A}$. Monokline Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

Aethylester $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SEMLIANIZIN, SAYTZEW, *A.* 197, 73). — Siedep.: 180°. Geht beim Behandeln mit PCl_3 in Dimethylakrylsäureester $C_5H_7O_2.C_2H_5$ über.

7. **Säure** $C_5H_{10}O_3$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Brenzweinsäurechlorid $CH_3.CH(CO.Cl).CH_2.COCl$ mit Natriumamalgam und Eisessig (HJELT, *B.* 16, 2624). — $Ba(C_5H_9O_3)_2$ (bei 100°). Gummiartig.

Anhydrid $C_5H_8O_2$. Flüssig. Siedep.: 203—205° (HJELT). Löslich in 5—6 Thln. Wasser.

8. **Chloroxyvaleriansäure** $C_5H_9ClO_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorhexenylalkohol $C_6H_{11}ClO$ mit Chromsäuregemisch (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 396). — Krystalle. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert über H_2SO_4 $6H_2O$, den Rest bei 100°.

5. Säuren $C_6H_{12}O_3$.

1. **Leucinsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Leucin und salpetriger Säure (STRECKER, *A.* 68, 55; vgl. GÖSSMANN, *A.* 91, 135). — *Darstellung.* Man leitet in eine kochende, wässerige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige Säure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure in der

Siedehitze mit Zinkacetat und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (WAAGE, *A.* 118, 297).

Säulen oder Nadeln; Schmelzp.: 73°. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sublimirt schon bei 100°. Beim Erhitzen auf 225° und auch bei längerem Erhitzen auf 100° entsteht ein syrupförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: WAAGE; THUDICHUM, *J.* 1861, 780. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Blätterige Krystalle (aus Alkohol). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppen; 1 Thl. löst sich bei 16° in 300 Thln. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist (W.). Krystallisirt aus absolutem Alkohol mit $1H_2O$ und aus Wasser mit $2H_2O$ (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 356). — $Co.\bar{A}_2$. Rothe Krusten. — $Cu.\bar{A}_2$. Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). — $Ag.\bar{A}$. Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

2. **α-Oxycapronsäure** $CH_3(CH_2)_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Bromcapronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscapronsäure mit Brom auf 110—115°) mit Sodalösung (JELISAFOW, *Ж.* 12, 367; vgl. LEY, *Ж.* 9, 139). — *Darstellung.* Die aus dem Reaktionsprodukt, durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether, ausgezogene Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann bindet man die Säure an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz um.

Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 60—62° (J.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf 100° sublimirt ein Theil der Säure, der Rest verwandelt sich in ein syrupförmiges Anhydrid, das sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden erhitzt, geht es in Oxycapronsäure über. Oxycapronsäure wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen sich in heifsem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar nicht oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Ammoniaksalz bildet nicht zerfliefsliche Nadeln; es löst sich leicht in Alkohol. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfliefslich. Sie schmelzen bei 100° und lösen sich leicht in Alkohol. — $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110 Thln. Wasser von 16°. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, löslich bei 16° in 681 Thln. Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässerigen Alkohol mit $2H_2O$ in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässerigen Lösung scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. — $Cu.\bar{A}_2$. Mikroskopische, grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystalldrusen (aus kochendem Wasser).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (JELISAFOW). — Flüssig; leichter als Wasser.

Kommt der α-Oxycapronsäure obige Formel zu, so müsste sie mit Leucinsäure identisch sein.

3. **γ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder leichter durch Stehenlassen mit Sodalösung (FITTIG, HJELT, *A.* 208, 67; vgl. *A.* 200, 52). Bei kurzem Erwärmen von Hydrosorbinsäure $C_6H_{10}O_2$ mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2O und H_2SO_4) (FITTIG, *B.* 16, 373). Beim Kochen von Glukonsäure $C_6H_{12}O_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, KLEEMANN, *B.* 17, 1300). Aus Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ und Jodwasserstoffsäure (KILIANI, *B.* 18, 642).

Die freie Säure ist äufserst unbeständig: aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Anhydrid.

Salze: FITTIG, *A.* 200, 52. Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr leicht löslich in Wasser oder Alkohol.

$Ca(C_6H_{11}O_3)_2$. Glasartig; zerfliefst an der Luft. — $Ba.\bar{A}_2$. Zerfliefsliches Gummi, leicht löslich in absolutem Alkohol (F., H.). — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet unzersetzt bei 220°. Dampfdichte = 4,1 (ber. = 3,9) (FITTIG, HJELT, *A.* 208, 68). Erstarrt nicht bei — 18°. Löslich bei 0° in 5—6 Vol. Wasser; die Lösung scheidet bei 30—50° einen Theil des gelösten Anhydrids ab, wird aber oberhalb 80° wieder klar. K_2CO_3 scheidet aus der wässerigen Lösung das Anhydrid ab. Durch Kochen mit Alkalien oder Erden wird es in Oxycapronsäure übergeführt. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Bernsteinsäure. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 150° nicht verändert (HJELT, *B.* 15, 617). Wird von Jodwasserstoffsäure sehr schwer zu Normalcapronsäure reducirt (KILIANI, *B.* 17, 1300; 18, 643).

4. **δ-Oxycapronsäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Acetobuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (WOLFF, *A.* 216, 133).

Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt in wässeriger Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise in Wasser und Anhydrid. Doch ist diese Umwandlung, selbst bei 100° keine vollständige.

$Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 110°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem, absolutem Alkohol. — Ag.Ā. Das Baryumsalz erstarrt beim Versetzen mit $AgNO_3$ zur steifen Gallerte. Das Silbersalz ist ziemlich leicht in heißem Wasser löslich, und die heiße Lösung erstarrt beim Erkalten zu Gallerte. Beim Absaugen der Mutterlauge wird aber das Salz langsam krystallinisch und bildet dann seideglänzende Büschel.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Bei 230—231° siedende Flüssigkeit. Erstarrt unter 0° zu langen, dünnen Nadeln, die bei 17—19° schmelzen (WOLFF, *A.* 216, 134). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser mischbar. Zieht an der Luft Wasser an, dabei in Oxycarbonsäure übergehend, doch ist diese Umwandlung, selbst bei langem Stehen der wässerigen Lösung, keine vollständige.

5. **α-Oxyisobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus blausaurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 1109). Beim Erhitzen von Isobutyltartronsäure auf 180° (GUTHZEIT, *A.* 209, 239). $C_7H_{12}O_5 = C_6H_{12}O_3 + CO_2$.

Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure oxydirt. Schmelzp.: 54—55° (LEY, *Ж.* 9, 136); 56° (GUTHZEIT).

$Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,121 Thle. Salz (GUTHZEIT). — Das Cadmiumsalz ist etwas löslicher. — Das Kupfersalz krystallisirt aus Alkohol, in Wasser ist es sehr wenig löslich. — Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln (LEY).

6. **γ-Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid (Lakton) dieser Säure entsteht, neben Brenzterebinsäure, bei der Destillation von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ (FITTIG, BREDT, *A.* 200, 58 u. 259). Bei der Oxydation von Isobutylessigsäure $(CH_3)_2.CH.C_2H_4.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (BREDT, *A.* 208, 59). Brenzterebinsäure wandelt sich bei längerem Sieden völlig in Oxyisocapronsäureanhydrid um, und ebenso beim Stehenlassen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (GEISLER, *A.* 208, 43). Das Anhydrid entsteht auch beim Kochen von Terebinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (ERDMANN, *A.* 228, 181).

Die freie Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig; schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, zerfällt sie in Wasser und das Anhydrid.

$Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Undeutlich-krystallinisch. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem, absolutem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (FITTIG, BREDT). — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Dicker Niederschlag; löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in breiten Nadeln.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C\langle{}^{C_2H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man destillirt möglichst langsam Terebinsäure und destillirt das erhaltene Produkt nochmals über. Das mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischte Destillat wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung über K_2CO_3 und destillirt (BREDT, *A.* 208, 55).

Flüssig. Siedep.: 207° (i. D.). Schwerer als Wasser. Dampfdichte = 3,94. Löst sich bei 0° in 2 Vol. Wasser. Die Lösung trübt sich schon beim Erwärmen; bei 30—40° ist sie milchweiß von ausgeschiedenen Tropfen des Anhydrids, und bei 80° wird die Lösung wieder klar. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Geht beim Kochen mit Baryt in γ-Oxyisocapronsäure über; diese Umwandlung erfolgt, aber langsam, beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$. Bei 44-stündigem Kochen des Anhydrids mit Wasser werden nur 9,3% desselben in Oxyisocapronsäure umgewandelt (FITTIG, RÜHLMANN, *A.* 226, 345). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure α-Methyloxyglutarsäure $C_6H_{10}O_5$. Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht das Anhydrid der einbasischen Säure $C_{12}H_{20}O_4$. Beim Kochen von Oxyisocapronanhydrid mit Natriumamalkoholat entstehen Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ einer Säure $C_{12}H_{22}O_5$. — $Na.C_6H_9O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung des Anhydrids in absolutem Aether mit Natriumamalgam (BREDT). — Flockige Masse. Zerfließt rasch an feuchter Luft; wird durch Wasser zersetzt.

7. **Diäthoxalsäure** (Oxydiäthylessigsäure) $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Aethyljodid und Zink bei 30—50° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 26). Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ und Zinkäthyl

geben Diäthoxalsäureäthylester (HENRY, *B.* 5, 949). Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Diäthylketon $(C_2H_5)_2.CO$ mit wässeriger Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1974). — *Darstellung.* Trockenes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirtes Zink (FITTIG, *A.* 200, 21) wird mit 409 g C_2H_5J und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zinkäthyl und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und giebt nach einigen Stunden heifses Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destillat den Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne Zinkäthyl ist die Ausbeute geringer, mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 451).

Trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1877, 719). Schmelzp.: 80° (HAUSHOFER). Sublimirt bei 50°. Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei 17,5° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 705). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ oxydirt (CHAMPMAN, SMITH). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° entstehen Diäthylketon und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$. PCl_5 erzeugt zunächst das Chlorid $C_6H_{11}O_2.Cl$, das beim Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid $C_6H_9O.Cl$ übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. — $NH_4.C_6H_{11}O_3$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$ (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt mit $5H_2O$ in rhombischen Tafeln (HAUSHOFER). — $Zn.\bar{A}_2$. Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei 16° (F., D., *Z.* 1866, 490); Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes Gummi. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$. Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,9866 bei 16,5° (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxaläther, C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, *A.* 126, 109).

Siedep.: 175°; spec. Gew. = 0,9613 bei 18,7°. Wird durch Basen leicht verseift, ebenso durch rauchende Salzsäure bei 110°. PCl_3 (oder P_2O_5) erzeugt Aethylcrotonsäureester. Mit PCl_5 erhält man α-Chlordiäthylessigsäureester $C_6H_{10}ClO_2.C_2H_5$. Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine zähe Masse, welche durch Wasser in $Zn(HO)_2$, Diäthoxalsäureester und C_2H_6 zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 29). $(C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2.C\langle{}^{OZnC_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} + C_2H_6$ und $(C_2H_5)_2.C\langle{}^{OZnC_2H_5}_{CO_2.C_2H_5} + H_2O = (C_2H_5)_2.C(OH).CO_2.C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$. Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt C_2H_5J und $(C_6H_{10}O_3.C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2$ — eine gummiartige Masse.

Isoamylester $C_{11}H_{22}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Oxalsäurediisoamylester C_2H_5J und Zink (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 15). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,93227 bei 13°.

8. **α-Aethyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, *A.* 188, 240).

Syrup. Geht beim Stehen im trockenen Vakuum in ein Esteranhydrid über. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure $C_6H_{10}O_2$.

$Na.C_6H_{11}O_3$. Krystallinisch, zerfliefslich. — $Cu.C_6H_{10}O_3$. Blaues Pulver, unlöslich. — $Ag.C_6H_{11}O_3$. Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

9. **α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure** $OH.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxyäthyl-Aethylacetessigester (dargestellt durch 30stündiges Kochen von 40 g Aethylacetessigester mit der Lösung von 5,8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und 20,4 g Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$) mit koncentrirtem Barytwasser (CHANLAROW, *A.* 226, 335). $CH_3.CO.C(C_2H_5)\langle{}^{CH_2.CH_2.OH}_{CO_2.C_2H_5} + 2H_2O = C_6H_{12}O_3 + CH_3.CO_2H + C_2H_5.OH$. Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockene, löst den Rückstand in H_2O, versetzt mit H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit neuen Mengen Aether aus. Das in den Aether übergegangene Produkt wird fraktionnirt, wobei bei 214—218° das Anhydrid der Aethyloxybuttersäure überdestillirt.

Dicke Flüssigkeit, die bei —17° nicht fest wird. Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser rasch in das Anhydrid über, ebenso bei der Destillation. — $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Feine Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas beim Eindampfen der wässerigen Lösung, unter Abscheidung von $BaCO_3$. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid (*α-Aethylbutyrolakton*) $C_6H_{10}O_2$. Aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei —17° nicht erstarrt. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,0348 bei 16° (CHANLAROW,

A. 226, 338). Löslich bei 0° in 10—11 Vol. Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die kaltgesättigte wässerige Lösung trübt sich bei 80—90°. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 abgeschieden. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser oder Soda langsam in die Säure um, rasch beim Kochen mit Baryt.

10. *α*-**Methyl-*γ*-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Acetoisobuttersäure $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, *A.* 216, 32). Beim Kochen von Saccharin (Anhydrid der Säure $C_6H_{12}O_6$) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 371; LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* 16, 1822). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, *B.* 18, 635).

Die freie Säure ist sehr unbeständig und wandelt sich, schon beim Aufkochen der wässerigen Lösung, völlig in ihr Anhydrid um. — $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Löslich in absolutem Alkohol.

Anhydrid (*α*-Methylvalerolakton, s-Caprolakton) $C_6H_{10}O_2$. Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 206° (GOTTSTEIN, *A.* 216, 34). Löst sich in 20—25 Vol. Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber bei 80° wieder klar. Wird von HJ zu Methylpropylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ reducirt.

11. *β*-**Methyl-*γ*-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Acetobuttersäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, *A.* 216, 36).

Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das **Anhydrid** (*β*-Methylvalerolakton) $C_6H_{10}O_2$ bleibt bei — 22° flüssig und siedet bei 209—211°.

12. **Propylmilchsäure** (?) $C_3H_7.CH(CH_2.OH).CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben dem Anhydride der *α*-Methyl-*γ*-Oxyvaleriansäure, beim Kochen von Isosaccharin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILJANI, *B.* 18, 636). Beim Destilliren des Gemenges mit Wasser bleibt dieses nicht flüchtige Anhydrid zurück. Durch Barytwasser wird das Anhydrid in die Säure $C_6H_{12}O_3$ übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Glänzende Nädelchen.

Anhydrid $C_6H_{10}O_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 137° (KILIANI). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Sublimirt leicht.

6. Säuren $C_7H_{14}O_3$.

1. *α*-**Oxyönanthsäure** $CH_3.(CH_2)_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von *α*-bromönanthsaurem Kalium mit Wasser auf 140° (HELMS, *B.* 8, 1169).

Prismen; Schmelzp.: 59—60°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- und Silbersalz krystallisiren.

Nach LEY (*Ж.* 9, 141) schmilzt die Säure bei 65° und giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch: CO_2, Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester $C_8H_{16}O_3 = C_7H_{13}O_3.CH_3$. Siedep.: 160—165° (HELMS, *B.* 8, 1170).

2. **Isoamylhydroxalsäure** $(C_5H_{11})CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Oxalsäurediäthylester und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf 100° und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamylhydroxalsäureäthylester $C_7H_{13}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 200—205°), Aethylisoamyloxalsäureäthylester $C_9H_{17}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 222—226°) und Diisoamyloxalsäureäthylester $C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$ (Siedep.: 260—264°) (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* 1866, 490). In der wässerigen Lösung bleibt isoamylhydroxalsaures Zink gelöst.

Die Säure, aus dem Zinksalze abgeschieden, krystallisirt in Schuppen, die bei 60,5° schmelzen. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Grofse Schuppen in Wasser ziemlich löslich. — $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$. Kleine hellblaue Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester $C_9H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 203°; spec. Gew. = 0,9449 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, *Z.* 1866, 491). Zerlegt man den Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amylhydroxalsäure von öliger Konsistenz, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

3. *α*-**Methyläthyl-*β*-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).C(CH_3)(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Methyläthylacetessigester $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (SAUR, *A.* 188, 266). — Syrup, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen.

$Na.C_7H_{13}O_3$. (Ueber H_2SO_4 getrocknet). Krystallwarzen. — $Cu.C_7H_{12}O_3$. Hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

4. *β*-**Methylpropyläthylenmilchsäure** $\frac{CH_3}{C_3H_7}\!>\!C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylallylpropylcarbinol (10 g) mit Kaliumpermanganatlösung (42 Thle.

$KMnO_4$, 840 ccm H_2O) in der Kälte (SEMLIANICIN, *J. pr.* [2] 23, 267; *Ж.* 11, 403). $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)(CH_2.CH:CH_2) + O_5 = C_7H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O$.

Syrupartig. — $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Krystallinisch. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 100°). Wie das Calciumsalz. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Kurze Prismen.

5. **β-Diäthyläthylenmilchsäure** $(C_2H_5)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 10 g) Diäthylallylcarbinol $(C_2H_5)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (40 g $KMnO_4$, 800 ccm H_2O), in der Kälte (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 201).

Dünne Nadeln. Schmelzp.: 38—39°. In Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser.

$Li.C_7H_{13}O_3 + H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Glänzende Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18.5° 6,49 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sechskantige Prismen. $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln.

6. **α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (YOUNG, *A.* 216, 40).

Die freie Säure ist äufserst unbeständig; sie wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Aufkochen, in das Anhydrid um. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ (bei 60°). Gummi, das allmählich zu einer porcellanartigen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_7H_{13}O_3$. Käsiger Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Anhydrid (α-Aethylvalerolakton) $C_7H_{12}O_2$. Flüssig. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 219,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,992 bei 16° (YOUNG, *A.* 216, 41). Ziemlich schwer löslich in Wasser; die bei 0° gesättigte Lösung trübt sich von 17° an immer mehr, wird aber oberhalb 90° wieder klar. Liefert beim Kochen mit Basen Salze der Säure $C_7H_{14}O_3$.

7. **Oxyheptylsäure.** *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 86). Die klar gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht, mit K_2CO_3 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, entwässert den Rückstand über K_2CO_3 und destillirt.

Die freie Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen, in Wasser und das Anhydrid. — $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$. Amorph; äufserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Entwickelt schon bei 100° Oxyheptylsäureanhydrid. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt daraus, nach längerem Stehen, in dicken Prismen.

Anhydrid (Heptolakton) $C_7H_{12}O_2$. Schwach riechende Flüssigkeit; erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei +11°. Siedep.: 220° (i. D.) (FITTIG, KRAFFT). Löslich in 12 Vol. Wasser von 0°; die Lösung trübt sich bei 30—50° milchig und wird bei 80° wieder klar. Wandelt sich beim Kochen mit Alkalien oder Erden leicht in Oxyheptylsäure um.

7. Säuren $C_8H_{16}O_3$.

1. **α-Oxycaprylsäure** $CH_3.(CH_2)_5.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Man lässt gleiche Volume reines, trockenes Oenanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann 1/4 Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 103). Aus α-Bromcaprylsäure und Baryt (LEY, *Ж.* 9, 143).

Grofse Platten. Schmelzp.: 69,5°. In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Oenanthol und Ameisensäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu CO_2, Oenanthol und Oenanthsäure (LEY). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 229—230° bei 715 mm (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 106).

2. **Dipropyloxalsäure** $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Oxaläther mit Propyljodid und Zink (RAFALSKY, *Ж.* 13, 237).

Kleine Nadeln; bei langsamem Verdunsten einer wässerigen Lösung werden lange Prismen erhalten. Schmelzp.: 80—81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether; in Wasser löslicher als Diisopropyloxalsäure.

$K.C_8H_{15}O_3$. Prismen. — Das Zinksalz ist in kaltem Wasser wenig löslich. — $Ag.\bar{A}$.

Niederschlag; krystallisirt aus warmem Wasser in Prismen. Zersetzt sich theilweise beim Erhitzen mit Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3.C_2H_5$. Ziemlich dicke Flüssigkeit. Siedep.: 208 bis 210° (kor.). Riecht aromatisch. Wird von wässeriger Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch alkoholische (RAFALSKY).

Dichlordipropyloxalsäure $C_8H_{14}Cl_2O_3 = (C_3H_6Cl)_2C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen von Diallyloxalsäure mit koncentrirter Salzsäure auf 120° (SCHATZKY, *Ж.* 17, 73). — Dicker Syrup.

Tetrabromdipropyloxalsäure $C_8H_{12}Br_4O_3 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Addition von Brom an Diallyloxalsäure $C_8H_{12}O_3$ (SAYTZEW, *A.* 185, 189). — Krystallinisch erstarrendes Oel. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehen über CaO, in HBr und ein krystallisirtes Anhydrid $C_8H_{11}Br_3O_3$ (SCHATZKY, *Ж.* 17, 75).

Aethylester $C_{10}H_{16}Br_4O_3 = C_8H_{11}Br_4O_3(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (vier Atomen) Brom in eine eiskalte, ätherische Lösung von Diallyloxalsäureäthylester (SCHATZKY, *Ж.* 17, 73). — Dickflüssig.

3. **Diisopropyloxalsäure** (Oxyisocaprylsäure) $[(CH_3)_2.CH]_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Oxaläther, Isopropyljodid und Zink, neben α-Oxyisovaleriansäureäthylester (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 516).

Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon $(C_3H_7)_2CO$ oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid (?). Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen H_2SO_4 auf 160° erhält man eine bei 85° siedende Flüssigkeit (C_7H_{14}?).

$Ba(C_8H_{15}O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

4. **Oxydipropylessigsäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$.

Bromoxydipropylessigsäure $C_8H_{15}BrO_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_2.CHBr.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Fällen einer Lösung von Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser (HJELT, *A.* 216, 73). $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.CO_2H + 2HBr = (CH_3.CHBr.CH_2)_2.CH.CO_2H = C_8H_{13}BrO_2 + HBr$.

Das **Anhydrid** $C_8H_{13}BrO_2$ ist ein neutral reagirendes, nicht destillirbares Oel. Erstarrt nicht bei —13°. Spec. Gew. = 1,394 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser; wenig löslich in warmem. Wird von warmer Natronlauge langsam angegriffen. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser das flüssige Anhydrid $C_8H_{12}O_2$ einer Säure $C_8H_{14}O_3$.

Tribromoxydipropylessigsäure $C_8H_{13}Br_3O_3 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH[CH_2Br.CH(OH).CH_2].CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diallylessigsäure in $CHCl_3$ (HJELT, *A.* 216, 76).

Das **Anhydrid** $C_8H_{11}Br_3O_2$ bildet ein dickflüssiges Oel, das bei —13° nicht erstarrt und neutral reagirt. Unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge. Liefert beim Kochen mit Baryt das Anhydrid der Säure $C_8H_{16}O_6$.

5. **α-Diäthyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$, in verdünntem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthyloxybuttersäure. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (SCHNAPP, *A.* 201, 65).

Gelblicher Syrup. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet bei längerem Stehen im Vakuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Aldehyd und Diäthylessigsäure. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$. Liefert beim Behandeln mit PCl_5 Diäthylessigsäurechlorid $C_6H_{11}O.Cl$. Mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht, in der Kälte, Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ (BURTON, *Am.* 3, 395).

$Na.C_8H_{15}O_3 + 6H_2O$. Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $Cu.C_8H_{14}O_3$. Das Natriumsalz giebt mit $CuSO_4$ einen apfelgrünen, amorphen Niederschlag [$Cu(C_8H_{15}O_3)_2$?], der sich in Wasser löst. Die wässerige Lösung scheidet beim Kochen das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Flockiger, amorpher Niederschlag.

6. **Oxyoktylsäure** $(CH_3)_3.C.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxoktenol $C_8H_{16}O_2$ (S. 276) und Trimethylessigsäure, bei der Oxydation von Isodibutylen durch $KMnO_4$ (BUTLEROW, *Ж.* 14, 205). — *Darstellung.* Siehe Oxoktenol. Das alkalische Filtrat, vom Oxoktenol durch Destillation befreit, wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung durch Na_2SO_4 und destillirt, bis das Thermometer auf 260° gestiegen ist. Der Rückstand erstarrt nach einigem Stehen; er wird abgepresst und einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Kleine Nädelchen oder (bei langsamem Krystallisiren) Prismen. Schmelzp.: 107°. Destillirt theilweise oberhalb 300°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geruchlos.

Die Alkalisalze krystallisiren, die Salze der alkalischen Erden schwer oder gar nicht. Das Bleisalz ist schwer löslich und krystallisirt in Prismen. — $Ag.C_8H_{15}O_3$. Niederschlag; scheidet sich aus der Lösung in heissem Wasser als Krystallpulver ab.

7. γ-**Diäthyloxybuttersäure** $OH.C(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht aus Succinylchlorid und Zinkäthyl (WISCHIN, *A.* 143, 262).

$Ca.A_2 + xH_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert alles Krystallwasser über H_2SO_4. Aeufserst löslich in Alkohol; scheidet sich aus dieser Lösung amorph ab. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. Flüssig. Siedet unzersetzt bei 228—233° (EMMERT, FRIEDRICH, *B.* 15, 1852). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit P_2O_5 einen bei 260—270° siedenden Kohlenwasserstoff (E. F.).

8. α-**Methylpropyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).C(CH_3,C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters der Methylpropylacetessigsäure $CH_3.CO.C(CH_3)(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ mit wässerigem Alkohol und Natriumamalgam (JONES, *A.* 226, 288). Man zieht die gebildete Säure mit Aether aus und bindet sie an Zink. — Zerfällt bei der trockenen Destillation in Acetaldehyd und Methylpropylessigsäure. — $Zn(C_8H_{15}O_3)_2$. Krusten. In heifsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem.

9. β-**Methyl-α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Aethyl-β-Methylacetylpropionsäure $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(C_2H_5).CO_2H$ (dargestellt durch Kochen von Methyl-β-Aethylacetbernsteinsäureäthylester $C_9H_{12}O_5.C_2H_5$ mit HCl) mit Natriumamalgam (YOUNG, *A.* 216, 43).

Die freie Säure zerfällt, beim Abscheiden aus den Salzen, in Wasser und das Anhydrid $C_8H_{14}O_2$. — $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$ (bei 60°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisirt aus warmem Wasser.

Anhydrid (α-Aethyl-β-Methylvalerolakton) $C_8H_{14}O_2$. Siedep.: 226—227°.

10. **Säure** $C_8H_{16}O_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Isobuttersäure und dem Glykol $C_8H_{16}(OH)_2$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* 4, 676).

Krystalle. Schmelzp.: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol.

8. Säuren $C_9H_{18}O_3$.

1. **Aethylisoamyloxalsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2\\CH_3.CH_2\end{matrix}\rangle C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure S. 526) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 6).

Allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. — $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ sind in Wasser löslich.

Aethylester $C_{11}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 224—225°. Spec. Gew. = 0,9399 bei 13°.

FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxalsäure $C_5H_{11}.CH(OC_2H_5).CO_2H$.

2. β-**Dipropyläthylenmilchsäure** $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$ mit Chamäleonlösung (27 g $KMnO_4$, 540 g H_2O) (SCHIROKOW, *J. pr.* (2) 23, 197).

Syrup, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unterschied und Trennung von Oxalsäure). — $Ca(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$. Glänzende Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krusten. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 8,54 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. Pflasterartig; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 19,5° 1,59 Thln. Salz. — $Cu.\bar{A}_2$. (bei 100°). Grüne, zähe Masse; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Prismatische Krystalle.

3. β-**Diisopropyläthylenmilchsäure** $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Allyldiisopropylcarbinol $C_{10}H_{20}O$ mit $KMnO_4$ (LEBEDINSKY, *Ж.* 13, 38; *J. pr.* (2) 23, 24).

Syrup. — Die Salze $Ba(C_9H_{17}O_8)_2$ und $Ag.C_9H_{17}O_3$ scheiden sich in Rinden ab.

9. γ-Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3 = C_6H_{13}.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Anhydrids $C_{11}H_{18}O_4$

der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 89). $\overset{O\text{———————}CO}{C_6H_{13}.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2} = C_{10}H_{18}O_2$ $+ CO_2$. Das Anhydrid entsteht in gröfserer Menge beim Erwärmen von γ-Bromdecylsäure mit Sodalösung (SCHNEEGANS). $C_6H_{13}.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H = C_{10}H_{18}O_2 + HBr$. Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Oxydecylsäure über. Decylensäure $C_6H_{13}.CH:CH.CH_2.CO_2H$ wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in das isomere Oxydecylsäureanhydrid um (SCHNEEGANS). — Krystalle. Wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Anhydrid um.

$Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Hinterbleibt beim Verdampfen der wässerigen Lösung bei 100° gummiartig zurück. Bei langsamem Verdunsten scheidet es sich in kleinen, rhombischen Tafeln aus, die $1H_2O$ enthalten. Löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Anhydrid (**Hexylbutyrolakton**) $C_{10}H_{18}O_2$. Seifeartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 281° (SCHNEEGANS, *A.* 227, 92). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Sehr wenig löslich in Wasser.

10. Säure $C_{12}H_{24}O_3$.

Diisoamyloxalsäure $(C_5H_{11})_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 8).

Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. — $Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{28}O_3 = C_{12}H_{23}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 262°; spec. Gew. = 0,9137 bei 13°. (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 9).

Isoamylester $C_{17}H_{34}O_3 = C_{12}H_{23}O_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Werden äquivalente Mengen von Oxalsäurediisoamylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit Wasser destillirt, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215 bis 220° siedenden Ester $C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$ (?) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 142, 17).

Siedep.: 280—290°.

11. Säure $C_{14}H_{28}O_3$.

Oxymyristinsäure. *Bildung.* Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (RUD. MÜLLER, *B.* 14, 2480).

Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

$K.C_{14}H_{27}O_3 + H_2O$. Warzen (aus Alkohol). In kaltem Wasser etwas schwer löslich. Verhält sich wie eine Seife. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in mikroskopischen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; schwärzt sich am Licht.

12. Säure $C_{16}H_{32}O_3$.

Tampicolsäure siehe Tampicin (Glukoside).

13. Säure $C_{17}H_{34}O_3$.

Oxymargarinsäure. *Vorkommen.* Frei, neben Palmitin- und Margarinsäure, im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). Man entfernt die beigemengten Säuren durch Fällen. in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die Oxymargarinsäure durch alkoholisches Bleiacetat nieder.

Nadelartige Blättchen. Schmelzp.: 80°. — Das **Magnesiumsalz** krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Körnern. — $Ag.C_{17}H_{33}O_3$. Amorphe Flocken.

14. Säuren $C_{18}H_{36}O_3$.

Man kennt nur Bromderivate dieser Säuren, welche sich von der Ricinölsäure und Ricinelaïdinsäure ableiten (ULRICH, *Z.* 1867, 545).

1. **Säuren** $C_{18}H_{34}Br_2O_3$. a. **Ricinölsäurebromid.** Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in **Bromricinölsäure** $C_{18}H_{33}BrO_3$ über.

Das **Kalium-** und **Ammoniaksalz** sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

b. Ricinelaïdinsäurebromid. Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$.

2. **Säure** $C_{18}H_{33}Br_3O_3$. *Bildung.* Aus Monobromricinölsäure und Brom (ULRICH). Dickflüssiges, äufserst unbeständiges Oel. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° Ricinstearolsäure.

3. **Säure** $C_{18}H_{32}Br_4O_3$. *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH). — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt mit alkoholischem Kali Oktylalkohol und Ricinstearolsäure (?).

15. Säure $C_{21}H_{42}O_3$.

Vorkommen. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 310).

Die freie Säure existirt nicht; versetzt man die Lösung ihrer Salze mit HCl, so fällt sofort das Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$ aus. — $Pb.C_{21}H_{40}O_3$ (bei 103°). Niederschlag. Unlöslich in siedendem Ligroïn und Toluol, löslich in siedendem Eisessig.

Anhydrid $C_{21}H_{40}O_2$. Krystallpulver (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmelzp.: 103,5° (STÜRCKE). Schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heifsem, hochsiedendem Ligroin. Löst sich in kochendem, alkoholischem Kali, dabei in das Salz der Säure $C_{21}H_{42}O_3$ übergehend.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ giebt, zerfallen auch die korrespondirenden Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ in einbasisch-einatomige und einbasisch-zweiatomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (aufser der Carboxylgruppe) entweder an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonsäuren) oder an zwei Kohlenstoffatome gebunden (Anhydrosäuren).

Aldehydsäure	Ketonsäure	Anhydrosäure
$CHO.CO_2H$	$CH_3.CO.CO_2H$	$O\langle{}^{CH_2}_{CH.CO_2H}$
	Brenztraubensäure	Epihydrincarbonsäure.

Die einbasisch-zweiatomigen Säuren wie z. B. Allyloxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH(C_3H_5).CO_2H$ kann man sich entstanden denken durch den Eintritt von ungesättigten Alkoholradikalen C_nH_{2n-1} in ein Molekül einer Oxysäure $C_nH_{2n}O_3$ oder durch den Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl in den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle typischen Reaktionen der Aldehyde zeigen.

Die Ketonsäuren entstehen: 1. beim Behandeln der (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (GEUTHER).

$$2CH_3.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO.OC_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2$$
$$2CH_3.CH_2.CO.OC_2H_5 + Na_2 = CH_3.CH_2.CO.CHNa.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H_2.$$

2. beim Behandeln der Säurecyanide $C_nH_{2n-1}O.CN$ mit HCl, in der Wärme. $CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl$. Beim Operiren in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.CO.NH_2$.

3. beim Kochen der Ester der zweibasischen Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_5$ mit Salzsäure (1 Thl. konz. Salzsäure, 2 Thle. Wasser). $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5\\ CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + 2C_2H_6O + CO_2$.

Ketonsäuren, in denen CO (Carbonyl) und CO_2H (Carboxyl) durch ein Methylen CH_2 (oder ein alkylirtes Methylen) getrennt sind, sind, im freien Zustande, sehr unbeständig. Viel beständiger sind deren Ester: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$.

Zur Darstellung dieser Ketonsäuren behandelt man deren Ester, in der Kälte, 1—2 Tage lang mit einer 2½ procentigen, wässerigen Kalilösung. Die erhaltene Lösung wird mit H_2SO_4 übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung vorsichtig, behandelt den Rückstand mit $BaCO_3$ und schüttelt die Lösung des Bariumsalzes mit Aether aus. Dann wird mit H_2SO_4 übersättigt und die freie Säure in Aether aufgenommen (CERESOLE, *B.* 15, 1872). Die freien Säuren (und ebenso deren Salze) zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Ketone. $CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3.CO.CH_3$.

Ketonsäuren, in denen CO und CO_2H direkt zusammenhängen (Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$), oder durch mehrere Methylengruppen ($CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$) [oder durch ein aromatisches Alkyl ($C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$)] getrennt sind, sind beständig.

Durch die beiderseits befindlichen sauren Gruppen (R.CO— und $—CO_2R$) ist der Wasserstoff an dem dazwischen befindlichen Kohlenstoffatome leicht vertretbar. Im Acetessigsäureester $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ können beide Wasserstoffatome gegen Metalle oder Alkyle ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem andern. Mit Natrium erhält man $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$, und es kann direkt nicht mehr als ein Natriumatom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzungen Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Alkyljodiden wird das Natrium durch Alkyle vertreten. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_3J = CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. In diesen substituirten Ketonsäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oder ein Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonsäuren. $CH_3.CO.C(CH_3)Na.CO_2.C_2H_5$; $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung. In Gegenwart von Alkylenbromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ und genügend Natriumalkoholat können sofort beide Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Alkoholradikal vertreten werden. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_4.Br_2 + 2C_2H_5O.Na = CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$. Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessigester.

In den Natriumsalzen der Ketonsäureester kann das Natrium auch gegen Säureradikale und Säureester ausgetauscht werden. So entsteht aus Natriumacetessigester und Chloressigester Acetbernsteinsäureester $CH_3.CO.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$. Aus Letzterem kann wieder ein Natriumsalz dargestellt werden, welches mit Chloressigester Acettricarballylsäureester $CH_3.CO.C\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix}\right.$ liefert. Die Ester dieser mehrbasischen Ketonsäuren zerfallen mit verdünntem Alkali wesentlich in CO_2 und Ketonsäuren und mit koncentrirten Alkalien in Essigsäure und zweibasische Säuren. Jod entzieht den Natriumverbindungen direkt das Natrium. $2CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + J_2 = CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 + 2NaJ$.

Die Ester der Ketonsäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnter Kalilauge) in CO_2, Alkohol und Ketone: $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituirten Ketonsäureester zunächst das Natriumsalz: $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr concentrirter, alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure (WISLICENUS, *A.* 190, 257). $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + CH(C_2H_5)_2.CO_2K + C_2H_5.OH$. Ketonsäuren von der Formel $RCO.CO_2H$ verhalten sich gegen ein Gemisch von Salzen der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und deren Anhydride wie Aldehyde, d. h. sie liefern Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. So entsteht aus Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid α-Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

Chlor ersetzt leicht den Wasserstoff der $CO.CH_2.CO_2R$-Gruppe. Aus $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$; aus $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ entsteht $CH_3.CO.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$.

Die monoalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus Methylacetessigäther entstehen: $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und $CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen der gebromten Ester für sich oder mit Alkalien entstehen Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$. $CH_3.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_5H_6O_3 + C_2H_5.OH + HBr$.

Eine analoge Bildungsweise von Säuren, durch Behandeln von dialkylirten Acetessigäthern mit Brom und alkoholischem Kali, gelingt nicht (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 577).

Phosphorsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch auf das CO ein. Mit Acetylessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich): $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_2.COCl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid verliert aber, im Momente der Bildung, sofort Salzsäure: $CH_3.CCl_2.CH_2.COCl - HCl = CH_2:CCl.CH_2.COCl$ und $= CH_3.CCl:CH.COCl$ (GEUTHER). Ebenso verhalten sich die Ester der substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, *B.* 10, 732).

Ammoniak bewirkt nicht nur die Bildung von Amiden der Ketonsäuren, sondern lagert sich auch direkt an die Ester an, unter Wasserabscheidung. $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$ und $= C_8H_{15}NO_2 + H_2O$ (GEUTHER). Die Ketonsäureester verbinden sich mit Hydroxylamin zu Estern von Isonitrososäuren. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2(OH) = CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Ganz wie die Ketone verbinden sich auch die Ketonsäuren mit primären und sekundären Hydrazinen, unter Wasseraustritt. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren und eignen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit zum Nachweis der Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren verbinden sich sehr leicht mit Phenylhydrazin, unter Austritt von Wasser. Es wird hierbei der Sauerstoff der Gruppe — C.CO.C — gegen $N_2H.C_6H_5$ ausgetauscht. $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H + H_2O$. Die gleiche Reaktion gelingt mit den Monoalkylderivaten des Phenylhydrazins. Verwendet man Ester von Ketonsäuren, so entstehen natürlich leicht Ester von Phenylhydrazinsäuren, die aber mehr oder weniger leicht Alkohol verlieren und dabei in Chinizinkörper übergehen. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$

$= CH_3.C(N_2H.C_6H_4).CH_2.CO + C_2H_5.OH + H_2O$ (O-Brücke zwischen C_6H_4 und CO).

Von verdünnter Salpetersäure werden die Ketonsäuren derart oxydirt, dass sich vom Ketonrest R.CO die Alkylgruppe lostrennt und für sich der Oxydation unterliegt, während das CO in CO_2H übergeht (BISCHOFF, *A.* 206, 316). $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H + O_4 = CO_2 + H_2O + CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. Salpetrige Säure zerlegt die ketonsauren Salze unter Bildung von Nitrosoketonen. $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + CO_2 + H_2O$. Acetessigester (und in ähnlicher Weise Methylacetessigester) verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Oxybrenzweinsäure $C_5H_8O_5$.

Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung, gehen alle Ketonsäuren in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. Die Anhydrosäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrincarbonsäure wird z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.

Die zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ verlieren, in der Wärme, Wasser und gehen in Anhydride über, ganz wie es bei den Säuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fall ist. Die Anhydride $C_nH_{2n-4}O_2$ werden von starken Basen wieder in die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ umgewandelt. Die Keton- und Aldehydsäuren (bis auf die α-Aethyl-β-Acetopropionsäure) verlieren, unter diesen Umständen, gewöhnlich kein Wasser und bilden keine Anhydride. Auch dadurch unterscheiden sich die zweiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ von den einatomigen Ketonsäuren u. s. w., dass sie direkt leicht Brom aufnehmen.

1. Säuren $C_3H_4O_3$.

1. **Akrylmilchsäure** $CH(OH):CH.CO_2H$ (oder wahrscheinlicher $CHO.CH_2.CO_2H$). *Bildung.* Beim Kochen von β-Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure $C_3H_4O_4$ (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 91).

Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure über. $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_3H_4O_4$ (Malonsäure) $+ C_3H_6O_3$ (Aethylenmilchsäure?).

2. **Oxyakrylsäure** (Glycidsäure) $CH_2:CH.CO_2H$ (mit O-Brücke). *Bildung.* Beim Schütteln von α-Chlormilchsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, *B.* 13, 271; *Ж.* 13, 211) und ebenso aus β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 458). — *Darstellung.* Eine Lösung von α-Chlormilchsäure in 4—5 Vol. Alkohol (von 98%) wird allmählich mit einer Lösung von Kali in Alkohol (von 98%) versetzt, bis die Lösung, auch nach einigem Stehen, eine alkalische Reaktion behält. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, übergiefst ihn mit Alkohol, leitet CO_2 ein und kocht. Beim Erkalten scheidet sich glycidsaures Kalium aus, dass man aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (MELIKOW, *Ж.* 13, 212).

Die freie Säure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verbindet sich direkt mit Wasser — schon beim Stehen an der Luft — zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$. Verbindet sich sehr leicht mit rauchender Salzsäure zu β-Chlormilchsäure mit NH_3 zu Amidomilchsäure. Die in Wasser leicht löslichen Salze der Glycidsäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in glycerinsaure Salze über.

Salze: MELIKOW. — $NH_4.C_3H_3O_3$. Grofse Prismen (aus Alkohol). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure) (E.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig vereinigte, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Zerfliefslich. Fängt oberhalb 80^0 an sich zu zersetzen. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol in amorphen Flocken gefällt. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Aetheralkohol, in zähen Flocken gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Ziemlich grofse rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser). Verpufft beim Erhitzen; zersetzt sich theilweise, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung eines Silberspiegels.

3. **Brenztraubensäure** $CH_3.CO.CO_2H$ (BERZELIUS, *Pogg.* 36, 1; BÖTTINGER, *A.* 188, 293). *Bildung.* Bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (BERZELIUS) oder Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 338). Beim Erhitzen von α_2-Dichlorpropionsäureäthylester mit Wasser auf 130^0 (KLIMENKO) oder beim Kochen von α_2-Dichlorpropionsäure mit Ag_2O (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 264; 18, 228). $CH_3.CCl_2.CO_2H + Ag_2O = CH_3.CO.$

$CO_2H + 2AgCl$. Ebenso aus α_2-Dibrompropionsäure und Ag_2O (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 235). Beim Behandeln von Acetylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 620, 1563). $CH_3.CO.CN + 2H_2O = CH_3.CO.CO_2H + NH_3$. Beim Kochen von Bromphenylcystin oder Bromphenylmerkaptursäure mit Natronlauge (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 322). Bei der Oxydation von milchsaurem Calcium mit $KMnO_4$ (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 17, 840). — *Darstellung.* Man destillirt Weinsäure mit $KHSO_4$ (ERLENMEYER, *B.* 14, 321). Das Destillat wird (nicht zu oft) fraktionnirt.

Flüssig. Spec. Gew. = 1,288 bei 18° (VÖLCKEL, *A.* 89, 65). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 165°. Bei anhaltendem Erhitzen auf 170° werden Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Essigsäure, CO_2, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Citrakonsäure $C_5H_6O_4$ gebildet (BÖTTINGER, *B.* 9, 837, 1823). Brenztraubensäure, mit HCl auf 100° erhitzt, zerfällt in CO_2, Brenzweinsäure (CLERMONT, *B.* 6, 72) und wenig Citrakonsäure (BÖTTINGER). Riecht nach Essigsäure. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (BEILSTEIN, WIEGAND). Zerfällt beim Kochen mit Silberoxyd glatt in CO_2 und Essigsäure (aus vorher gebildetem Aldehyd entstanden). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° in CO_2 und Acetaldehyd C_2H_4O (BEILSTEIN, WIEGAND). Selbst stark verdünnte wässerige Brenztraubensäurelösungen geben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinbrenztraubensäure (charakteristisch). Wird von Natriumamalgam oder von Zink und Salzsäure in Milchsäure übergeführt. HJ reducirt zu Propionsäure. Zink, mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure in Berührung, erzeugt Milchsäure und Dimethylweinsäure $C_6H_{10}O_6$. Lässt man Brenztraubensäure mit concentrirter Blausäure und wenig HCl stehen, so wird Milchsäure gebildet. Brenztraubensäure auf Cyankalium getröpfelt, erzeugt ein Nitril $CH_3.C(OH)(CN).CO_2H$, das beim Behandeln mit HCl in Methyltartronaminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$ übergeht. Aus Brenztraubensäure und PCl_5 entsteht das Chlorid der α_2-Dichlorpropionsäure. Salpetersäure oxydirt die Brenztraubensäure zu CO_2 und Oxalsäure; Chromsäure zu CO_2 und Essigsäure. Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure geleitet, scheidet ein Pulver $C_6H_8SO_5$ ab (BÖTTINGER). Beim Sättigen von wässeriger Brenztraubensäure mit H_2S entsteht α-Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$. Giebt man zu dieser Lösung konc. HCl und lässt stehen, so wandelt sich die anfangs ölig gefällte α-Thiomilchsäure theilweise in einen krystallinischen Körper $C_6H_{10}S_3O_4$ (?) um, der sich schwer in Wasser, aber äufserst leicht in Alkohol und Aether löst. Von Zn + HCl wird dieser Körper glatt in H_2S und α-Thiomilchsäure zerlegt (LOVÈN, *J. pr.* [2] 29, 376). Brenztraubensäure verbindet sich sehr leicht mit Merkaptanen, namentlich solchen der aromatischen Reihe, zu Derivaten der Thiopropionsäure. $C_3H_4O_3 + C_6H_5.SH = CH_3.C(S.C_6H_5)(OH).CO_2H$. Brenztraubensäure und P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, 1352. In Gegenwart von viel Vitriolöl (und bei niedriger Temperatur) verbindet sich Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} direkt und unter Wasseraustritt zu Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ (BÖTTINGER, *B.* 14, 1595). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H + H_2O$. In gleicher Weise kondensirt sich Brenztraubensäure mit Phenolen (in Gegenwart von H_2SO_4). (BÖTTINGER, *B.* 16, 2071). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$. Brenztraubensäure verbindet sich mit NH_3 zu Imidobrenztraubensäure und Pikolindicarbonsäure. Liefert mit Hydroxylamin α-Nitrosopropionsäure (Nachweis von Brenztraubensäure). Brenztraubensäure, in Aether gelöst, liefert mit Anilin Anilbrenztraubensäure $C_9H_9NO_2$, während beim Erhitzen von Brenztraubensäure direkt mit Anilin der Körper $C_{14}H_{16}N_2O$ (s. Anilin) gebildet wird. Brom wirkt substituirend.

Ueberschüssiges Barytwasser erzeugt in Brenztraubensäure einen Niederschlag von basisch-hydruvinsaurem Baryum. Wird derselbe, in Wasser vertheilt, mit CO_2 zerlegt, so geht hydruvinsaures Baryum $Ba.C_6H_8O_7$ in Lösung. Bei dreitägigem Kochen einer neutralen Lösung von brenztraubensaurem Baryum entstehen CO_2, Essigsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Uvinsäure $C_7H_8O_3$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ (BÖTTINGER). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Baryt werden CO_2, Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure gebildet (BÖTTINGER, *A.* 172, 241, 253; 188, 313; 208, 129; vgl. FINCKH, *A.* 122, 182).

Die Salze der Brenztraubensäure krystallisiren, sobald sie in der Kälte bereitet worden sind. Erhitzt man ihre Lösungen zum Kochen, so gehen sie in amorphe, gummiartige Modifikationen über. Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen, in einen Syrup über, der nicht flüchtig ist und nur amorphe Salze bildet. Die aus den Salzen der normalen Brenztraubensäure abgeschiedene Säure ist syrupartig. Vielleicht entsteht hierbei eine polymere Modifikation $(C_3H_4O_3)_2$ (?). Die Salze der Brenztraubensäure werden durch Eisenvitriol roth gefärbt.

Salze: BERZELIUS. — $Sr(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$. Schuppen. — $Ba(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Schuppen. Geht bei gelindem Erwärmen in ein Gummi $Ba(C_3H_3O_3)_2 + 2H_2O$ über. — $Zn(C_3H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Schwerlösliches Pulver. — $Pb(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer

Niederschlag; wird bei 120° braungelb (vergl. MOLDENHAUER, *A.* 131, 338). — Das Kupfersalz ist farblos und schwerlöslich, wird aber beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau und ist dann $Cu(C_3H_3O_3)_2 + H_2O$. — $Ag.C_3H_3O_3$. Grofse Schuppen, sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester $C_4H_6O_3 = C_3H_3O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (OPPENHEIM, *B.* 5, 1051).

Siedep.: 134—137°; spec. Gew. = 1,154 bei 0°.

Aethylester $C_5H_8O_3 = C_3H_3O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Ein Gemisch gleicher Volume Brenztraubensäure und Alkohol wird allmählich mit $^1/_2$ Vol. Vitriolöl versetzt und, nach dem Erkalten, in ein Gemenge von Aether und Wasser gegossen. Der Brenztraubensäureester geht in den Aether über und bleibt, nach dem Verdunsten desselben, zurück (BÖTTINGER, *B.* 14, 317).

Flüssig; destillirt nicht unzersetzt. Zerfällt mit Wasser rasch in Säure und Alkohol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Pyruvin $C_6H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)_2(C_3H_3O_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Weinsäure (SCHLAGDENHAUFFEN, *Z.* 1871, 701). — Sublimirt bei 100° in Blättern Schmelzp.: 78°. Siedep.: 242°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und besonders in $CHCl_3$ Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Verbindungen mit Sulfiten. Die Brenztraubensäure verbindet sich direkt mit Sulfiten zu krystallisirten Salzen, die in Wasser leicht löslich und ziemlich beständig sind. Man erhält sie durch Hinzufügen von Brenztraubensäure zu den Lösungen der Sulfite oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung von brenztraubensauren Salzen. Die Verbindungen werden durch $BaCl_2$ nicht gefällt und scheiden, auf Zusatz starker Mineralsäuren, schweflige Säure aus (CLEWING, *J. pr.* [2] 17, 241).

$C_3H_4O_3.NaHSO_3$. Entwickelt beim Kochen mit Wasser SO_2. — $C_3H_4O_3.Na_2SO_3 + H_2O$ (= $C_3H_3NaO_3.NaHSO_3 + H_2O$?). Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 26,6 Thle. trockenes Salz. Krystallisirt auch mit $1^1/_2H_2O$. Ein isomeres Salz (?) entsteht beim Zusammenreiben von Brenztraubensäure mit Natriumhyposulfit und etwas Wasser (BÖTTINGER, *B.* 15, 892). Dasselbe krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. — $C_3H_4O_3.KHSO_3$. *Bildung.* Aus koncentrirten Lösungen von Brenztraubensäure und K_2SO_3 (oder $KHSO_3$) und bei überschüssiger Brenztraubensäure. — Oktaëder. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,9 Thle. — $C_3H_4O_3.K_2SO_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus verdünnteren Lösungen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 32,6 Thle. trockenen Salzes. — $C_3H_4O_3.CaSO_3 + {}^3/_2H_2O$. Feine Nadeln; sehr beständig. — $Ca(C_3H_3O_3)_2.4[C_3H_3O_3.Ca(HSO_3)] + 24H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,1 Thle. — $Ca(HSO_3)_2.4[C_3H_3O_3.Ca(HSO_3)] + 15H_2O$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 143 Thle. — $2[C_3H_3O_3.Sr(HSO_3)] + 5H_2O$. — $C_3H_3O_3.Ba(HSO_3)$. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 1,7 Thle. und bei 100° 7,5 Thle. Salz.

α_2-Dichlorpropionbrenztraubensäureanhydrid $C_6H_6Cl_2O_4 = CH_3.CCl_2.CO.O.CO.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von trocknem α-dichlorpropionsaurem Silber auf 60° (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 233). $2C_3H_3Cl_2AgO_2 = C_6H_6Cl_2O_4 + 2AgCl$. — Dickliche, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 160—170°. Zieht schon an der Luft rasch Wasser an und zerfällt dann in α_2-Dichlorpropionsäure und Brenztraubensäure. Liefert mit Alkohol α_2-Dichlorpropionsäureäthylester und Brenztraubensäure.

Ammoniakderivate der Brenztraubensäure. 1. **Imidobrenztraubensäure** $C_3H_3NO_3$. *Bildung.* Aus Dibrombrenztraubensäure und wässerigem Ammoniak bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 270).

Krystallisirt undeutlich; sehr schwache Säure. — $C_3H_2AgNO_3.AgNO_3$. Käsiger Niederschlag.

2. **Imidobrenztraubensäure** $C_3H_5NO_2 = CH_3.C(NH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen oder ätherischen Brenztraubensäurelösung mit alkoholischem Ammoniak wird imidobrenztraubensaures Ammoniak gefällt, neben wenig Imidobrenztraubensäureamid $C_3H_4NO.NH_2$. Dasselbe Salz entsteht auch beim Behandeln von Brenztraubensäureäthylester mit NH_3 (BÖTTINGER, *A.* 208, 135).

Das (rohe) Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Eisenchlorid entsteht eine bräunliche Fällung, die bald verschwindet, und dann eine intensiv grünblaue Färbung. Wird die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und destillirt, so entweicht Aldehyd C_2H_4O. Beim Stehen zersetzt sich die wässerige Lösung von imidobrenztraubensaurem Ammoniak ziemlich schnell, rasch beim Kochen; dabei entstehen CO_2, NH_3, Uvitoninsäure und Uvitaminsäure.

$Pb(C_3H_4NO_2)_2$ (bei 100°). Feinpulveriger Niederschlag, löslich in heifsem Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag, der sich am Lichte gelb färbt; scheidet beim Kochen mit Wasser Silber aus.

3. **Uvitaminsäure** $C_9H_{13}NO_7$. *Bildung.* Beim Kochen von imidobrenztraubensaurem Ammoniak mit Wasser (BÖTTINGER, *A.* 208, 138). $6C_3H_4O_3 + 2NH_3 = C_9H_{13}NO_7 + C_8H_7NO_4$ (Pikolindicarbonsäure) $+ CO_2 + 5H_2O$.

Zerfliefslicher Syrup. Die Salze sind amorph. — $Ba.C_9H_{11}NO_7 + H_2O$ (bei 120°). Spröde Masse; entwickelt bei der trockenen Destillation NH_3, viel Pyrrol und hochsiedende Basen. — Zn.Ā. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

Brombrenztraubensäure $C_3H_3BrO_3 = CH_2Br.CO.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brenztraubensäure, (1 Mol.) Brom und etwas Wasser bei 100° (WICHELHAUS, *B.* 1, 265).

Syrup; zersetzt sich selbst im Vakuum. Zerfällt mit Ag_2O in CO_2 und Essigsäure.

Eine isomere (?) **Brombrenztraubensäure** entsteht bei der Zersetzung des Brenztraubensäurebromids (Dibrommilchsäure) $C_3H_4O_3.Br_2$ an feuchter Luft (WISLICENUS, *A.* 148, 218). Die Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig.

Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3 + 2H_2O = CHBr_2.CO.CO_2H + 2H_2O$. Wasserfreie Brenztraubensäure absorbirt bei 0° 1 Mol. Brom und bildet Dibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$, einen krystallinischen Körper, der schon durch Wasser in Brombrenztraubensäure und HBr gespalten wird. Mit Natriumamalgam geht er in Milchsäure über (WISLICENUS, *A.* 148, 208). Leitet man Chlorgas in Dibrommilchsäure, so entsteht Dibrombrenztraubensäure (CLERMONT, *Bl.* 19, 103). Dibrombrenztraubensäure entsteht, neben etwas Pentabromaceton, beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 265). — *Darstellung.* 15 g Brenztraubensäure, 10 g H_2O und 45 g Brom werden in ein Rohr eingeschlossen und dieses in siedendes Wasser eingetaucht. Ist der Röhreninhalt homogen und roth geworden, so wird er in flachen Schalen bei 70° verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit man die Dibrombrenztraubensäure von einer kleinen Menge der in Wasser schwerer löslichen Tribrombrenzweinsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 1236; vgl. GRIMAUX, *Bl.* 21, 391).

Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 609), die an der Luft verwittern. Schmilzt wasserfrei bei 89—91° (WICHELHAUS), 93° (CLERMONT). Löslich in Wasser und Aether. Wird von Silberoxyd, in der Kälte, in Mesoxalsäure (?) übergeführt; NH_3 erzeugt Imidobrenztraubensäure. Die wässerige Lösung der Dibrombrenztraubensäure bleibt auf Zusatz von NH_3 klar. (Unterschied von Tribrombrenzweinsäure) (BÖTTINGER). Mit Baryt entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (GRIMAUX, *B.* 10, 903). Beim Vermischen von Dibrombrenztraubensäure mit Benzol und Vitriolöl entsteht Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3$, ebenso mit Toluol die Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. Trägt man Phenylcyanid oder Benzylcyanid in ein kaltes Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl ein, so entstehen Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure (siehe Benzamid), resp. Ditoluyldiamidobrenztraubensäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 1599).

Tribrombrenztraubensäure $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O = CBr_3.CO.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) bei 100° (GRIMAUX, *Bl.* 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, *Ж.* 8, 125; vgl. WICHELHAUS, *A.* 143, 10).

Blättchen; Schmelzp.: 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammoniak oder Bleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure. $C_3HBr_3O_3 + H_2O = CHBr_3 + C_2H_2O_4$. Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

Aethylester $C_5H_5Br_3O_3 = C_3Br_3O_3.C_2H_5$. Grofse, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—97° (KLIMENKO). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, leicht in Aether.

2. Säuren $C_4H_6O_3$.

1. **Oxycrotonsäure** (*α*-Oxymethakrylsäure) $OH.CH_2.C(:CH_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* *α*-Epidichlorhydrin $CH_2:CCl.CH_2Cl$ wird mit KCy und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch Aetzkali zerlegt. Man erhält Tricarballylsäure neben wenig Oxycrotonsäure, welche man durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballylsäure fällt aus, Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, *A.* 170, 126). $C_3H_4Cl_2 + KCN = C_3H_4Cl.CN + KCl$ und $C_3H_4Cl.CN + 3H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3 + ClH$. — Syrup. — Das Baryumsalz ist ein Syrup; das Bleisalz krystallisirt in breiten Nadeln. — $Ag.C_4H_5O_3$. Käsiger Niederschlag.

2. *β*-**Oxyisocrotonsäure** $CH_2:C(OH).CH_2.CO_2H$ oder $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ (?).

Methyläthersäure $C_5H_8O_3 = CH_3O.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus *β*-Chlor-*β*-Crotonsäure und Natriummethylat (FRIEDRICH, *A.* 219, 334).

Krystalle. Schmelzp.: 128,5°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläthersäure $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Chlorcrotonsäure oder β-Chlorisocrotonsäure mit alkoholischem Kali oder besser mit Natriumalkoholat (FRIEDRICH, *A.* 219, 328). Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser, giebt genau so viel H_2SO_4 hinzu, als nöthig ist, um alles Natron (oder Kali) zu neutralisiren, und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet, die ausgeschiedene Säure abgepresst und aus Aether umkrystallisirt.

Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 137,5°. Sublimirt unterhalb des Schmelzpunktes in langen Nadeln. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig gegen Alkalien, doch scheiden die Lösungen des Calcium- und Baryumsalzes beim Erwärmen $CaCO_3$, resp. $BaCO_3$ ab. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 230° werden Alkohol und Essigsäure gebildet. $C_6H_{10}O_3 + 2H_2O = C_2H_6O + 2C_2H_4O_2$. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° in CO_2, Alkohol und Aceton. $C_6H_{10}O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_3H_6O$.

K.Ā + $3H_2O$. Lange, spiefsige Nadeln (aus Wasser).

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (FRIEDRICH, *A.* 219, 333).

Grofse, wasserhelle Tafeln. Schmelzp.: 30—30,5°.

3. α-**Methylglycidsäure** $\overline{CH_2.C}(CH_3).CO_2H$ (—O— Brücke). *Bildung.* Bei allmählichem Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung von 1 Vol. Chloroxyisobuttersäure in 5 Vol. absolutem Alkohol (MELIKOW, *Ж.* 16, 530). Man kühlt fortwährend und fällt, sobald die Lösung bleibend alkalisch wird, mit Aether. Das Kaliumsalz behandelt man mit Aether und H_2SO_4.

Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser und Aether. Verbindet sich lebhaft mit konc. HCl zu Chloroxyisobuttersäure, mit NH_3 zu Amidooxyisobuttersäure und mit Wasser — viel leichter als die β-Methylglycidsäure — zu α-Methylglycerinsäure $C_4H_8O_4$. Löst man gleiche Mengen α- und β-methylglycidsaures Kalium in der gleichen Menge Wasser und erwärmt auf 96°, so ist das Salz der α-Säure schon nach einer Stunde, jenes der β-Säure erst nach sechzehn Stunden völlig in das entsprechende Methylglycerinsäuresalz übergegangen. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird bei 75° wasserfrei. — Ag.Ā. Dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. β-**Methylglycidsäure** (Propylenoxydcarbonsäure) $CH_3.\overline{CH.CH}.CO_2H$ (—O— Brücke). *Bildung.* Beim allmählischen Versetzen einer Lösung von Chloroxybuttersäure (aus Crotonsäure und ClOH) in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali (MELIKOW, *Ж.* 16, 521). Man unterbricht den Zusatz von Kali, sobald die Lösung nach einigen Minuten langem Stehen alkalisch bleibt, und fällt mit Aether, nöthigenfalls (sobald ein öliger Niederschlag erfolgt) unter Zusatz von absolutem Alkohol. Das Kalisalz behandelt man, um die freie Säure zu erhalten, mit Alkohol und H_2SO_4.

Rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu β-Chloroxybuttersäure (Schmelzp.: 85°), mit NH_3 zu Amidooxybuttersäure. Verbindet sich langsam mit Wasser zu β-Methylglycerinsäure $C_4H_8O_4$. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — Ag.Ā. Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt aus heifsem Wasser in nadelförmigen Prismen.

5. γ-**Methylglycidsäure** (Butylglycidsäure) $\overline{CH_2.CH}.CH_2.CO_2H$ (—O— Brücke). *Bildung.* Beim Behandeln von Chloroxybuttersäure $C_4H_7ClO_3$ (aus β-Crotonsäure und HClO) mit alkoholischem Kali (MELIKOW, *Ж.* 16, 542).

Flüssig. Verbindet sich mit HCl zu β-Chloroxybuttersäure (Schmelzp.: 85°). Verbindet sich, mit Wasser, in der Kälte langsam, momentan beim Erhitzen zu βγ-Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$. Auch die butylglycidsauren Salze gehen, mit Wasser in Berührung, allmählich in Salze der Dioxybuttersäure über. — Das Na- und Ka-Salz krystallisiren und lösen sich leicht in Alkohol. — Das Baryum- und Calciumsalz sind amorph und werden aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin, Chlorameisensäureäthylester und (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, *B.* 11, 2225). $C_3H_5ClO + Cl.CO_2.C_2H_5 + 2Na = 2NaCl + C_4H_5O_3.C_2H_5$.

Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145—150°; spec. Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch koncentrirte Kalilauge in CO_2, Weingeist und Allylalkohol.

6. **Epihydrincarbonsäure** (polymere γ-Methylglycidsäure?) $(C_4H_6O_3)_2$(?). *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und KCy wird Epihydrincyanid bereitet und

dieses durch Säuren zerlegt (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 82). — *Darstellung.* Man giefst 20 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 g (alkalifreiem) Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epihydrincyanid kocht man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 295).

Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzp.: 225°. Verbindet sich nicht mit Acetylchlorid, $NaHSO_3$ oder HCl. Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzsäure, sind ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure.

Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — $Ag.C_4H_5O_3$. Niederschlag.

7. **Itabrenztraubensäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Itaweinsäure $C_5H_8O_6$ (WILM, *A.* 141, 37).

Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$Ba(C_4H_5O_3)_2$ (bei 100°). Amorph, glasig. — $Pb(C_4H_5O_3)_2$. Amorph; ist nach dem Trocknen sehr schwer löslich in Wasser.

8. **Propionylameisensäure** $CH_3.CH_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). $CH_3.CH_2.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CH_2.CO.CO_2H + NH_4Cl$. — *Darstellung.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol. H_2O entsprechenden Menge höchst koncentrirter Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch $^1/_2$—1 Stunde lang mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas beigemengter Propionsäure, durch Fraktionniren im Vakuum, befreit.

Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet unzersetzt bei 74—78° (bei 25 mm); spec. Gew. = 1,200 bei 17,5°. Wird von Natriumamalgam in α-Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich.

$Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$. Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — $Ag\bar{A}$. Nadeln; mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Scheidet beim Kochen mit Wasser Silber ab.

9. **Acetylessigsäure** $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$ (GEUTHER, *J.* 1863, 323; *Z.* 1866, 5; WISLICENUS, *A.* 186, 161).

Vorkommen. Im Harn bei Diabetes mellitus (GEUTHER; RUPSTEIN, *Fr.* 14, 419), im freien Zustande (DEICHMÜLLER, *A.* 209, 30; TOLLENS, *A.* 209, 36; JAKSCH, *H.* 7, 487).

Bildung. Der Aethylester dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester (GEUTHER). $2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H_2$. Aus Methylacetat und Natrium entsteht $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ u. s. w. Durch Zerlegen der Natriumverbindung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Cyanaceton $CH_3.CO.CH_2.CN$ mit Alkohol und HCl (MATTHEWS, HODGKINSON, *B.* 15, 2679).

Die freie Säure erhält man durch 24stündiges Stehenlassen einer Lösung von $4^1/_2$ Thln. des Aethylesters in 2,1 Thln. KOH und 80 Thln. H_2O, Ansäuern der Lösung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether (CERESOLE, *B.* 15, 1327, 1872). — Dickliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischbar. Reagirt stark sauer. Zerfällt schon unter 100° stürmisch in CO_2 und Aceton. Zerfällt mit salpetriger Säure sofort in CO_2 und Nitrosoaceton. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (?) (CERESOLE). Amorph, in Wasser äufsert leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aceton, $BaCO_3$ und CO_2. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Amorph (JAKSCH).

Die Hauptreaktionen der Acetylessigsäure sind bei deren Aethylester (und der Natriumverbindung desselben) beschrieben. Uebergang von der Acetylessigsäure zur Succinylbernsteinsäure und Chinondihydrürcarbonsäure s. Brom- und Dibromacetessigester.

Methylester $C_5H_8O_3 = C_4H_5O_3.CH_3$. Siedep.: 169—170° (kor.); spec. Gew. = 1,037 bei 9° (BRANDES, *Z.* 1866, 454). Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. Zerfällt beim Kochen mit starken Basen oder Säuren in CO_2, Aceton und Holzgeist.

$CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$. Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit in CO_2, Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 170° destilliren Methylacetat und Acetessigsäuremethylester über. — $Cu(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$ wird durch Lösen von acetessigsaurem Methylester in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethylester $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Zu 1 Kilo reinem (wiederholt über Natrium destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengrofsen Stücken. Lässt die Wärmeentwickelung nach, so erhitzt man (noch 2—$2^1/_2$ Stunden lang) im Wasserbade (am Kühler) bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50procentiger Essigsäure und, nach dem Erkalten, $^1/_2$ Liter

Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade und dann über freiem Feuer. Man fängt von 100—130°, 130—165°, 165—175°, 175—185°, 185—200° auf und fraktionnirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von 175—185° siedendes Produkt. Das unter 100° Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über $CaCl_2$ entwässert, liefert 350—400 g reinen Essigäther zurück (CONRAD, *A.* 186, 214). — Völlig reinen Acetessigester erhält man durch Schütteln desselben mit konc. Natriumdisulfitlösung. Man entfernt durch Aether diejenigen Beimengungen, welche sich nicht mit $NaHSO_3$ verbinden, und zerlegt dann das Sulfitdoppelsalz durch K_2CO_3 (ELION, *R.* 3, 246).

Flüssig. Siedep.: 180,8° (kor.); spec. Gew. = 1,03 bei 5° (GEUTHER). Siedep.: 180,6—181,2° bei 754 mm; spec. Gew. = 1,0256 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 27). Siedep.: 71° bei 12,52 mm; 73,9° bei 14,26 mm; 78,4° bei 17,68 mm; 87,8° bei 29,32 mm; 93,9° bei 45 mm; 97° bei 58,8 mm; 100,2° bei 80 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, S. 93). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung (Unterschied von Aethylacetessigester, Diacetessigester und Aethyldiacetessigester). Zerfällt bei längerem Kochen oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr theilweise in Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in CO_2, Aceton, Weingeist und wenig Essigsäure. Natriumamalgam reducirt zu β-Oxybuttersäure. Mit PCl_5 erhält man die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren: CH_2:CCl.CH_2.COCl und CH_3.CCl:CH.COCl. Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1098). Mit Brom entstehen Mono- bis Perbromacetessigester, während mit Chlor blos Dichloracetessigester erhalten wird. Bleibt, bei —6° mit Salzsäuregas gesättigter, Acetessigsäureester lange stehen, so bilden sich Essigäther und Carbacetessigester $C_6H_5O_3.C_2H_5$, und gleichzeitig CO_2, Alkohol und Aceton. Bei mehrtägigem Stehen von Acetessigester mit Vitriolöl entsteht das Kondensationsprodukt $C_{18}H_{22}O_9$ (s. S. 543). Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Acetessigester entsteht Nitrosoessigester; ebenso erhält man aus Chloracetessigester und HNO_3 Chlornitrosoessigester, während rauchende Salpetersäure ohne Wirkung auf Dichloracetessigester ist (PRÖPPER, *A.* 222, 46). Beim Erhitzen von Acetessigester mit Acetylchlorid auf 120—125° entstehen CO_2,C_2H_5Cl, Aceton, Essigester und Carbacetessigester (WEDEL, *A.* 219, 116). Aus Acetessigester, CS_2 und PbO entsteht bei 100° Thiocarbacetessigsäureäthylester $C_5H_3O_3S.C_2H_5$. Mit CS_2 und Natriumalkoholat wird Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4$ gebildet. Mit Oxalsäure entstehen bei 120°: CO_2, Aceton und Oxalsäurediäthylester. Mit Bernsteinsäure werden bei 180°: CO_2, Aceton, Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureester erhalten. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat resultiren Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ und Phtalaconcarbonsäureester $C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Acetessigester erst mit wasserfreier Blausäure auf 110° und dann mit Salzsäure entsteht Oxybrenzweinsäure $C_5H_8O_5$. Bei der Einwirkung von Chloraceton CH_3.CO.CH_2Cl auf Acetessigester entsteht der Ester CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5. Mit Bromacetophenon und Natriumalkoholat entsteht Acetophenonacetessigester C_6H_5.CO.CH_2.CH(C_2H_3O). CO_2.C_2H_5. Verbindet sich mit Aldehyden, unter Wasseraustritt, wenn in das Gemenge von Acetessigester und Aldehyd Salzsäuregas eingeleitet wird. CH_3.CHO + CH_3.CO.CH_2.$CO_2C_2H_5$ = H_2O + CH_3.CO.C(:CH.CH_3).CO_2.C_2H_5. Dieselbe Kondensation erfolgt, wenn man das Gemisch von Acetessigester und Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt. In beiden Fällen wird hierbei der Wasserstoff der Gruppe — CO.CH_2 — durch ein zweiwerthiges Alkyl vertreten. Lässt man auf ein Gemenge eines Aldehyds und eines alkylirten Acetessigesters HCl einwirken, so erfolgt auch hier, obgleich viel langsamer, Kondensation; es tritt aber jetzt der Wasserstoff aus dem Acetyl CH_3.CO aus. C_6H_5.CHO + CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CH:CH.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + H_2O und ebenso C_6H_5.CHO + CH_3.CO.C(C_2H_5)$_2$.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.CH:CH.CO.C(C_2H_5)$_2$.CO_2.C_2H_5 + H_2O. Der zweite Ester entsteht auch aus dem ersten durch Behandeln mit Natrium und Aethyljodid.

Acetessigester absorbirt bei 0° trockenes Ammoniakgas, offenbar unter Bildung eines sehr unbeständigen Additionsproduktes $C_6H_{10}O_3.NH_3$, das aber oberhalb 0° rasch Wasser verliert und in die Verbindung $C_6H_{11}NO_2$ (S. 542) übergeht (COLLIE, *A.* 226, 298). Wendet man überschüssiges Ammoniak an, so entsteht ein Oel $C_4H_9NO_2$ (Acetessigsäureamid?), das bei 80° in CO_2 und einen Körper C_4H_5NO (?) zerfällt. Dieser krystallisirt aus heifsem Alkohol, in welchem er nicht sehr leicht löslich ist, in Nadeln und zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (DUISBERG, *A.* 213, 173). Mit Hydroxylamin verbindet sich Acetessigester zu Isonitrosobuttersäureester. Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und $ZnCl_2$ auf 100° entstehen Lutidincarbonsäureester $C_8H_8NO_2.C_2H_5$ und eine bei 78—80° schmelzende Base $C_{12}H_{15}NO_2$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 449). Liefert beim Kochen mit Acetamid die Verbindung $C_6H_8NO_3.C_2H_5$ (s. S. 543). Mit primären, einsäurigen Basen der aromatischen Reihe (Anilin, Toluidin, Naphtylamin)

verbindet sich Acetessigster, in der Wärme, zu Imidosäuren, welche durch Schütteln mit Vitriolöl in Oxychinoline $C_nH_{2n-10}N.OH$ übergehen. $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH$ und $C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{C(OH):CH}_{N=\!=\!=C.CH_3} + H_2O$. Mit o-Phenylendiamin erfolgt eine ähnliche Reaktion, nur ist das erhaltene Reaktionsprodukt keiner weiteren Kondensation fähig. $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2 + 2C_2H_5.OH$. Liefert mit o-Toluylendiamin die Verbindung $CH_3.C_6H_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (s. o-Toluylendiamin).

Mit primären (aromatischen) Hydrazinen verbindet sich Acetessigester, schon in der Kälte, unter Wasseraustritt, zu Hydrazinessigester (s. Hydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$). Amidine wirken sehr leicht ein und erzeugen Basen, unter Abspaltung von Alkohol. $C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + R.C(NH).NH_2 = RC\langle{}^{N}_{N}\rangle C_4H_5O + H_2O + C_2H_5.OH$. Acetessigester liefert beim Erwärmen mit Aldehydammoniak Hydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ (siehe Dicarbonsäuren der Pyridinbasen). Ebenso resultiren aus Acetessigester, Furfurol oder Benzaldehyd und NH_3 die Verbindungen: Hydrofurfuryldicarbolutidinsäureester $C_{11}H_{11}ON(CO_2.C_2H_5)_2$, resp. Hydrophenyldicarbolutidinsäureester $C_{13}H_{13}N(CO_2.C_2H_5)_2$. Liefert mit o-Amidophenol das Kondensationsprodukt $C_6H_4\langle{}^{O}_{NH}\rangle C(CH_3).CO_2.C_2H_5$ (s. o-Amidophenol). Acetessigester verbindet sich, in Gegenwart von H_2SO_4, mit Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, $C_nH_{2n-6}O_2$, $C_nH_{2n-6}O_3$, unter Wasseraustritt, zu ungesättigten Oxysäuren. $C_6H_5.OH + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H + C_2H_5.OH$. Da aber hierbei der Kohlenstoff des Carbonyls CO stets neben ein Hydroxyl im Phenol tritt, so resultiren o-Säuren, die nicht im freien Zustande existiren und sofort in Wasser und in Anhydrid zerfallen. $OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{O\text{———}CO}_{C(CH_3):CH} + H_2O$. Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure. — Kondensationsprodukte aus Acetessigester und Resorcin (siehe Resorcin), Pyrogallol (siehe Pyrogallol), Harnstoff (siehe Harnstoff).

Metallsalze: CONRAD, *A.* 188, 269. — $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und Natriumalkoholat bei 130° (GEUTHER, *Z.* 1868, 652); oder aus Acetylessigester und Natrium oder Natriumalkoholat. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Na.C_2H_5O = Na.C_6H_9O_3 + C_2H_6O$. Acetessigester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLICENUS). — *Darstellung.* Man löst 10 Thle. Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, giefst das gleiche Volumen wasserfreien Aethers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. trocknen Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natriumverbindung ab. Dieselbe wird im Vakuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Essigsäure und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, *A.* 201, 143). Darstellung nach ELION: *R.* 3, 240.

Lange Nadeln, wenig löslich in Aether. Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Salzes mit Wasser fällt ein Hydrat $Na.C_6H_9O_3 + H_2O$(?) nieder, das sich beim Stehen über H_2SO_4 zersetzt (ELION). Durch Schütteln mit trocknem Aether und festem Natron geht es wieder in das wasserfreie Salz über. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Natriumalkoholat in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und dehydracetsaures Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 100 bis 200° werden Acetessigester und Essigester gebildet. Mit CH_3J, C_2H_5J u. s. w. entstehen Methylacetessigester u. s. w. Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester $C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$. Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Chloroform liefert m-Oxyuvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$. — $Mg(C_6H_9O_3)_2$. Entsteht beim Fällen von Acetessigester mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Aether in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (CONRAD). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. — $Hg(C_6H_9O_3)_2$ wird aus dem Natriumsalz und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, *Z.* 1869, 29; vgl. HELLON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). — $Al(C_6H_9O_3)_3$. Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 76° und sublimirt unzersetzt. — $Co(C_6H_9O_3)_2$. Rosenrother Niederschlag, löslich in heifsem Benzol und Aether. — $Ni(C_6H_9O_3)_2$. Grüner, schwammiger Niederschlag. — $Cu(C_6H_9O_3)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine alkoholische Acetessigesterlösung mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (DUISBERG, *B.* 16, 297). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Benzol, Aether, CS_2, Alkohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 182° und sublimirt theilweise bei 178° (CONRAD).

Chloracetessigsäureäthylester $C_6H_9ClO_3 = C_2H_3O.CHCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Acetessigsäureäthylester und 1 Mol. SO_2Cl_2 (ALLIHN, *B.* 11, 568). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + SO_2Cl_2 = C_4H_4ClO_3.C_2H_5 + HCl + SO_2$.

Siedep.: 193—195°; spec. Gew. = 1,19 bei 14° 17,5°. Geht durch $SO_2.Cl_2$ in Dichloracetessigester über. Alkoholisches Kali scheidet Chloressigsäure ab.

Metallsalze. Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloressigester mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Metall vertritt in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichloressigester liefert keine Metallsalze (ALLIHN, *B.* 12, 1298). — $Na.C_6H_8ClO_3$. Krystallpulver, leicht löslich in Alkohol (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1554). Sehr beständig; scheidet beim Erwärmen kein NaCl ab. Spaltet beim Erhitzen mit Alkohol auf 150—170° Essigester ab. — $Mg(C_6H_8ClO_3)_2$. Weifses Pulver, leicht löslich in heifsem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. — $Co(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellrosenrothes Pulver. — $Ni(C_6H_8ClO_3)_2$. Hellgrünes Pulver. — $Cu(C_6H_8ClO_3)_2$. Grünes Pulver, krystallisirt aus CS_2 in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Aceton.

Dichloracetessigsäureäthylester $C_6H_8Cl_2O_3 = CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, *A.* 186, 232).

Siedep.: 205—207°; spec. Gew. = 1,293 bei 16° 17,5°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170—180° in CO_2, Alkohol und Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$. Aetzkali spaltet in Essigsäure und Dichloressigester. Liefert keine Metallsalze und verhält sich indifferent gegen Aldehyde (Unterschied vom Dibromacetessigester).

Dichloracetessigsäureisoamylester siehe S. 543.

Bromacetessigsäureäthylester $C_6H_9BrO_3 = CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 138).

Braungelbes, heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,511 bei 28°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid hellroth gefärbt. Sehr unbeständig. Wird von alkoholischem Ammoniak in HBr und Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ zerlegt; ebenso durch Natrium oder trockenes Natriumalkoholat. — $Cu(C_6H_8BrO_3)_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Bromacetessigester mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (D., *B.* 16, 297). Kaum löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder CS_2. Zersetzt sich bei 100°; das lufttrockene Salz entwickelt bei der Destillation Alkohol und Bromacetessigester.

Dibromacetessigsäureäthylester $C_6H_8Br_2O_3 = C_2H_3O.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 143).

Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,884 bei 25°. Sehr wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine hellrothe Färbung. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des Esters in absolutem Aether entsteht Chinondihydrürdicarbonsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. Ebenso wirkt trockenes Natriumalgam auf Dibromacetessigester. — $Cu(C_6H_7Br_2O_3)_2$. Saftgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit konc. wässeriger Kupferacetatlösung (WEDEL, *A.* 219, 99). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Krystallisirt aus heifsem Alkohol in Nadeln.

Tribromacetessigsäureäthylester $C_6H_7Br_3O_3 = CH_2Br.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von (3 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von Acetessigester in $CHCl_3$ (DUISBERG, *A.* 213, 144).

Hellgelbes, wenig stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,144. Kaum löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid, nach einiger Zeit, einen sehr geringen, hellrothen Niederschlag. Verbindet sich nicht mit CuO.

Tetrabromacetessigsäureäthylester $C_6H_6Br_4O_3 = CHBr_2.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Tribromacetessigester und Brom, an der Sonne (DUISBERG, *A.* 213, 146).

Gelbrothes, dickes Oel. Spec. Gew. = 2,29 bei 24°. Unlöslich in Wasser.

Pentabromacetessigsäureäthylester $C_6H_5Br_5O_3 = CBr_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Tribromacetessigester und (2 Mol.) Brom, an der Sonne, bei 60° (DUISBERG, *A.* 213, 147). — Bräunlichgelbes Oel.

Perbromacetessigsäureäthylester $C_6Br_{10}O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabromacetessigester mit stark überschüssigem Brom auf 60—80° (WEDEL, *A.* 219, 97).

Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt kein Kupfersalz.

Dichlordibromacetessigsäureäthylester $C_6H_6Cl_2Br_2O_3 = C_4HCl_2Br_2O_3.C_2H_5$.

Bildung. Aus Dichloracetessigsäureäthylester und Brom, an der Sonne (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1551).

Gelbliche Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,956 bei 19°/14°. Giebt mit NH_3 eine krystallinische Verbindung. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in CO_2, Alkohol und Dichlordibromaceton.

Nitrosoacetessigsäureäthylester $C_6H_9NO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetessigester mit salpetriger Säure (V. MEYER, *B.* 10, 2076). $C_6H_{10}O_3 + NHO_2 = C_6H_9NO_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt allmählich 50 g. Acetessigester in eine Lösung von 16 g. NaOH in 500 ccm. Wasser ein und fügt dann die Lösung von 29 g. $NaNO_2$ in 200 ccm. H_2O hinzu. Das gut gekühlte Gemisch versetzt man sofort mit 200 ccm. 20procentiger Schwefelsäure. Dann übersättigt man mit Natron und entfernt, durch Aether, den unveränderten Acetessigester. Man säuert hierauf mit verdünnter H_2SO_4 an, zieht durch Aether den Nitrosoester aus und verdunstet die ätherische Lösung im Vakuum über H_2SO_4 (WLEÜGEL, *B.* 15, 1050; CERESOLE, *B.* 15, 1326). — Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: 52—54°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt sauer; wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit Phenol und konc. H_2SO_4 entsteht eine intensiv rothe Lösung (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 320). Wird von $SnCl_2$ zu Ketindicarbonsäureester $C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$ (s. Basen $C_6H_8N_2$) reducirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu $\alpha\beta$-Diisonitrosobuttersäureester $C_3H_3(N.OH)_2.CO_2.C_2H_5$.

β-Imidobuttersäureäthylester (β-Amido-α-Crotonsäureester, Amidoacetessigsäureäthylester) $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.C(NH).CH_2.CO_2.C_2H_5 = CH_3.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, *B.* 11, 1194). — *Darstellung.* Man lässt 10 Thle. Acetessigester mit 9 Thln. wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,917) längere Zeit stehen, hebt das gebildete Oel ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es über H_2SO_4 (DUISBERG, *A.* 213, 171). Man leitet Ammoniakgas in ein Gemisch aus Acetessigester und trocknem Aether und saugt die gebildeten Krystalle ab. Die im Filtrat enthaltene Verbindung reinigt man durch Destillation im Vakuum (COLLIE, *A.* 226, 301). — Stark glänzende, dicke, monokline Prismen. Schmelzp.: 34° (COLLIE); durch Spuren von Wasser wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt. Siedet unter starker Zersetzung bei 210—215°. Siedet fast unzersetzt bei 153—155° bei 90—100 mm. Liefert bei der Destillation den Ester $C_8H_8NO_3.C_2H_5$ (s. u.). Spec. Gew. = 1,014 bei 30°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich, unter Zersetzung, in 80 Thln. konc. Ammoniak. Wird von (1 Mol.) HCl (spec. Gew. = 1,191) in NH_3 und Acetessigester gespalten. Mit überschüssiger Salzsäure tritt Zerlegung in NH_3, CO_2, Alkohol und Aceton ein; ebenso wirkt verdünnte Natronlauge, in der Wärme, ein. Auch durch Kochen mit Essigsäure tritt Spaltung in NH_3 und Acetessigester ein, während mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat entsteht. Mit $CuSO_4$ fällt sofort das Kupfersalz des Acetessigesters aus. Verbindet sich mit Aldehyd zu Hydrocollidindicarbonsäureester $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Allyljodid auf 100° entstehen Aethylacetessigester und Aethyloxylutidin $C_9H_{13}NO$ (?) (COLLIE). Natriumamalgam erzeugt NH_3 und β-Oxybuttersäure. Der trockne Ester absorbirt trockenes Salzsäuregas nach der Gleichung: $2C_6H_{11}NO_2 + HCl = NH_4Cl + C_{12}H_{19}NO_4$. Liefert mit salpetriger Säure das Nitrosoderivat $C_6H_{10}N_2O_3$ (s. u.).

Acetylderivat $C_8H_{13}NO_2 = C_4H_5(C_2H_3O)NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Imidobuttersäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 100° (COLLIE, *A.* 226, 309). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 231—232°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien völlig gespalten, in Essigsäure, Acetessigester u. s. w. Bildet mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt $C_8H_{13}NO_3Br_2$, das krystallisirt und bei 138—140° schmilzt.

Nitrosoderivat $C_6H_{10}N_2O_3 = C_4H_5N(NO)O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Imidobuttersäureester mit 1 Mol. Natriumnitrit und Säure (KNORR, *B.* 17, 1638; COLLIE, *A.* 226, 307). — Flüssig. Wird durch Zinkstaub in Dimethylpyrroldicarbonsäureester $C_8H_7NO_4(C_2H_5)_2$ umgewandelt. Zerfällt leicht unter Bildung von Nitrosoacetessigester.

Hydroxylutidincarbonsäure $C_8H_9NO_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_5HN(OH).CO_2H + H_2O$ (?). *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Destillation von Imidobuttersäureäthylester an der Luft (COLLIE, *A.* 226, 310). $2C_4H_6NO_2.C_2H_5 = C_8H_8NO_3.C_2H_5 + NH_3 + C_2H_5.OH$. Das zähe Destillat wird in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Aether versetzt und der nach einiger Zeit auskrystallisirte Aethylester aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Derselbe wird durch Kochen mit Barytwasser verseift.

Pulver, aus kleinen Nadeln bestehend (aus Alkohol). Schmelzp.: 246—247°. Liefert

mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2$. Undeutlich krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_8H_8NO_3)_2$. Hellblaue, mikroskopische Nadeln. — Ag.Ā. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 160° (COLLIE, *A.* 226, 310). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol.

β-Imidobuttersäureisoamylester $C_9H_{17}NO_2 = C_4H_6NO_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Acetessigsäureisoamylester und NH_3 (COLLIE, *A.* 226, 319). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedet im Vakuum bei 190—195°.

Methylamidooxybuttersäureäthylester $C_7H_{15}NO_3 = CH_3.C(OH)(NH.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Methylamin, in unter 0° abgekühlten, Acetessigsäureäthylester (KUCKERT, *B.* 18, 618). — Schmelzp.: 42—43°. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in H_2O und die

Anhydroverbindung $C_7H_{13}NO_2$. Flüssig. Siedep.: 215°; 133° bei 50 mm (KUCKERT, *B.* 18, 618). Liefert mit Paraldehyd und H_2SO_4 bei 86° schmelzende Krystalle $C_{15}H_{23}NO_4$ ($= 2C_7H_{13}NO_2 + C_2H_4O - H_2O - NH_2.CH_3$).

Diäthylimidobuttersäureäthylester $C_{10}H_{19}NO_2 = CH_3.C[N(C_2H_5)_2]:CH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei drei- bis vierwöchentlichem Stehen von 1 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. Diäthylamin (KUCKERT, *B.* 18, 619). — Flüssig. Siedep.: 160—163° bei 20 mm. Liefert mit Paraldehyd und H_2SO_4 kein Kondensationsprodukt, sondern Acetessigäther und Diäthylamin.

β-Acetimidobuttersäureäthylester $C_8H_{13}NO_3 = CH_3.C(:N.C_2H_3O).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Acetessigsäureäthylester und $^1/_2$ g $AlCl_3$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 491). Man destillirt das Produkt und fängt den bei etwa 225° siedenden Antheil getrennt auf. Derselbe erstarrt bald; er wird abgepresst und aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 64—65°. Unlöslich in kaltem Wasser, unzersetzt löslich in kochendem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch koncentrirte Säuren oder durch Kalilauge in Essigsäure und β-Imidobuttersäureester zerlegt.

Acetessigsäureisobutylester $C_8H_{14}O_3 = C_4H_5O_3.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Essigsäureisobutylester und Natrium (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1097).

Siedep.: 202—206°; spec. Gew. = 0,979 bei 0°; = 0,932 bei 23°.

Acetessigsäureisoamylester $C_9H_{16}O_3 = C_4H_5O_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Essigsäureisoamylester und Natrium (CONRAD, *A.* 186, 228).

Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,954 bei 10°/17,5°. Geht beim Behandeln mit Chlor in **Dichloracetessigsäureisoamylester** $C_9H_{14}Cl_2O_3 = C_2H_3O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ über (CONRAD, *A.* 186, 243). — Oelig.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{22}O_9 = CO_2H.C_6H_7(OH).CO.O.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$(?). *Bildung.* Bei 10—14tägigem Stehen von 100 g Acetessigester mit 250 g Vitriolöl (HANTZSCH, *A.* 222, 4). $4C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{22}O_9 + 3C_2H_5.OH$. — *Darstellung.* Hat sich das Gemisch in ein Magma von Nadeln verwandelt, so giefst man es vorsichtig in das dreifache Volumen Wasser, lässt 24 Stunden stehen und saugt dann den erhaltenen Niederschlag ab. Er wird in Aether gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet. Das saure Filtrat schüttelt man mit Aether, dem etwas $CHCl_3$ zugesetzt ist, aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Aether um.

Asbestähnliche Nädelchen. Schmelzp.: 61—62°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heifsem Wasser und in Aether, sehr leicht in kaltem Alkohol, noch leichter in $CHCl_3$. Destillirt nicht unzersetzt. Reagirt sauer. Zerfällt durch (1 Mol.) alkoholischen Kalis, schon in der Kälte, in das Anhydrid $C_8H_8O_4$ einer Säure $C_8H_{10}O_5$ und den Anhydroester dieser Säure. Beim Erwärmen mit wässeriger Kalilauge erfolgt sofort Spaltung in CO_2, Essigsäure, Aceton und Mesityloxyd; beim Erhitzen mit Kalk entsteht nur Mesityloxyd.

3. Säuren $C_5H_8O_3$.

1. **Butyrylameisensäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Butyrylcyanid mit Salzsäure (MORITZ, *Soc.* 39, 17).

Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 180—185° und unzersetzt bei 115° bei 82—84 mm.

2. **Isobutyrylameisensäure** $(CH_3)_2.CH.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diisobutyrylcyanid mit Salzsäure erst in der Kälte und dann in der Wärme (MORITZ, *Soc.* 39, 14). — Flüssig. Siedep.: 92—93° bei 45 mm (?).

3. **Methylacetessigsäure** (*α*-Acetylpropionsäure) $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Die Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Methyljodid.

Die freie Säure ist dickflüssig, mit Wasser mischbar (CERESOLE, *B.* 15, 1874). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in CO_2 und Methyläthylketon. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosomethylaceton $CH_3.CO.CH(NO).CH_3$.

Methylester $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$ (BRANDES, *Z.* 1866, 458). *Darstellung.* Die substituirten Acetessigester werden am zweckmäfsigsten so dargestellt, dafs man die theoretische Menge Natrium in der 10—12fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Abkühlung den Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung (CH_3J u. s. w.) zufügt. Man giebt von Letzterer bis zu neutraler Reaktion hinzu, destillirt den meisten Alkohol im Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloïd gelöst ist (CONRAD, LIMPACH, *A.* 192, 153).

Siedep.: 177,4° (kor.); spec. Gew. = 1,020 bei 9°. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Siedep.: 186,8°; spec. Gew. = 1,009 bei 6°. Färbt sich mit Eisenchlorid tief blau (GEUTHER, *J.* 1865, 303). Wird von Natriumamalgam in *α*-Methyl-*β*-Oxybuttersäure $C_5H_{10}O_3$ übergeführt. Zerfällt mit Kali in Alkohol, CO_2 und Methyläthylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_3$. Giebt in überschüssiger, verdünnter, wässeriger Kalilauge gelöst mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure Nitrosomethyläthylketon. Wendet man alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird *α*-Nitrosopropionsäureester gebildet. Der gebromte Methylacetessigsäureester zersetzt sich beim Erhitzen auf 100° unter Bildung von Tetrinsäure $C_5H_6O_3$.

4. *β*-**Acetylpropionsäure** (Lävulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylbernsteinsäurediäthylester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, *A.* 188, 222). $C_2H_3O.CH.(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + CO_2 + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. Bei anhaltendem Kochen von Lävulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, *A.* 175, 181), Filtrirpapier, geschliffenem Tannenholz, Carragheenmoos (BENTE, *B.* 8, 416), oder linksdrehendem, arabischem Gummi (BENTE, *B.* 9, 1157) mit sehr verdünnter Schwefelsäure. $C_6H_{12}O_6$ (Lävulose) $= C_5H_8O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ H_2O$. Glukose giebt mit konc. Salzsäure eine kleine Menge Lävulinsäure (GROTE, TOLLENS, *A.* 206, 231), ebenso verhält sich Milchzucker (RODEWALD, TOLLENS, *A.* 206, 231). Auch beim Kochen von Galaktose mit verdünnter Salzsäure entsteht Lävulinsäure, neben Ameisensäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 228). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 l Wasser und 250 ccm rohe Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige Absätze sich bilden. [Nach CONRAD, GUTHZEIT (*B.* 18, 442) erwärmt man 20 g Rohrzucker mit 50 g H_2O, enthaltend 9,43 g HCl, 17 Stunden lang im Wasserbade.] Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rückstand im Vakuum (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 229) destillirt (CONRAD, *B.* 11, 2178; vgl. TOLLENS, GROTE, KEHRER, *A.* 206, 210; NEUGEBAUER, *A.* 227, 99).

Blättchen; Schmelzp.: 32,5—33°. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,135 bei 15° (C.). Zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen hauptsächlich CO_2 und Essigsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden CO_2, Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure, neben Blausäure, erhalten (TOLLENS, *A.* 206, 257). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—200° Normalvaleriansäure, neben Kohlenwasserstoffen ($C_{10}H_{20}$? u. a.) (KEHRER, TOLLENS, *A.* 206, 236). Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Lävulinsäure mit Natriumamalgam in sauer gehaltener Lösung, während in alkoholischer Lösung *γ*-Oxyvaleriansäure entsteht (WOLFF, *A.* 208, 106). Lävulinsäure liefert mit Jod und Natronlauge, schon in der Kälte, Jodoform (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosovaleriansäure.

Salze: NÖLDECKE, *A.* 149, 228; TOLLENS, GROTE, KEHRER. — $Na.C_5H_7O_3$. Zerfliefsliche Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (T., G., K.). — $K.C_5H_7O_3$ (über Schwefelsäure). Sehr zerfliefsliche Warzen. — $Ca(C_5H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). — $Zn(C_5H_7O_3)_2$ (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_5H_7O_3)_2$. Krystallinisch. — $AgC_5H_7O_3$ (charakteristisch). Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., G.) (Lösungskoëfficient = 0,87 bei 20°, = 0,89 bei 22° CONRAD, *B.* 11, 2179).

Methylester $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 191—191,5° bei 743 mm;

spec. Gew. = 1,0684 bei 0°; = 1,0519 bei 20°. Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4240 (TOLLENS, GROTE, KEHRER).

Aethylester $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 200—201° (kor. = 205,2°) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,0325 bei 0°; = 1,0156 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4234 (T., G., K.).

Propylester $C_8H_{14}O_3 = C_5H_7O_3.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 215—216°; spec. Gew. = 1,0103 bei 0°; = 0,9937 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4270 (T., G., K.).

Chlorlävulinsäure $C_5H_7ClO_3$. **Aethylester** $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286). — Flüssig. Siedep.: 225—230°. Spec. Gew. = 1,196 bei 21°/15°. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen.

Bromlävulinsäure $C_5H_7BrO_3$. **Aethylester** $C_7H_{11}BrO_3 = C_5H_6BrO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von 16 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 14,4 g Lävulinsäureäthylester in 25 ccm Aether (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2285).

Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Spec. Gew. = 1,439 bei 15°.

Dibromlävulinsäure $C_5H_6Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 4,7 ccm Brom in eine Lösung von 5 g Lävulinsäure in 10 g Aether (HELL, KEHRER, *B.* 17, 1981). Man lässt das Produkt an der Luft verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Wasser um.

Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Verliert beim Kochen mit Wasser alles Brom als HBr.

Trichloracetyl-$\alpha\beta$-Dibrompropionsäure $C_5H_3Cl_3Br_2O_3 = CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichloracetylakrylsäure $C_5H_3Cl_3O_3$ (gelöst in $CHCl_3$) und Brom in der Wärme (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 188).

Trikline (?) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97,5°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt beim Kochen mit Kalkwasser in Chloroform und inaktive Weinsäure.

5. **α-Methyl-β-Oxycrotonsäure** $CH_3.C(OH):C(CH_3).CO_2H$. **Aethyläthersäure** $C_7H_{12}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5).C_2H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlortiglinsäure mit Natriumalkoholat auf 130° und dann auf 160° (FRIEDRICH, *A.* 219, 357). — *Darstellung.* Wie bei β-Oxyisocrotonsäure (S. 537).

Undeutliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 131—133°. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 unter Abgabe von CO_2.

6. **Säure aus Muconsäure** (?). *Bildung.* Beim Kochen von Muconsäure $C_6H_6O_4$ mit Baryt, neben CO_2, Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 276). $C_6H_6O_4 + H_2O = C_5H_8O_3 + CO_2$.

7. **Propenylglykolsäure** $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei dreiwöchentlichem Digeriren gleicher Volume Crotonaldehyd und Blausäure auf 40—80° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Salzsäure (LOBRY, *Bl.* 42, 159). — Nimmt direkt Brom auf. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinisch.

γ-Chlorpropenylglykolsäure (Chlorangelaktinsäure) $C_5H_7ClO_3 = CH_2.CCl:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ (S. 520) mit Zink und Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 100).

Krystallinisch; Schmelzp.: 116—116,5°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwer in C_6H_6, $CHCl_3$, CS_2. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1496). — Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol. PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlorangelikasäure $C_5H_5Cl_2O.Cl$.

Salze: PINNER, KLEIN. — $Zn.\bar{A}_2$. In Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblaues Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$. Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

Isobutylester $C_9H_{15}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_4H_9$. Oel; Siedep.: 235—240° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

8. **Säuren** $C_5H_4Cl_4O_3$ und $C_5H_4Br_4O_3$, Additionsprodukte von Chlor oder Brom an Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$ s. Brenzschleimsäure.

4. Säuren $C_6H_{10}O_3$.

1. **Dimethylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe den Aethylester. — Sehr hygroskopische Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2

und Methylisopropylketon zerfallen (CERESOLE, *B.* 15, 1874). — Das Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. Es giebt, in verdünnter Lösung, mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung und in koncentrirter Lösung einen braunen Niederschlag. Es reducirt, beim Kochen, Silberlösung. Mit salpetriger Säure liefert es kein Nitrosomethylisopropylketon.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des Methylacetessigsäureäthylesters und Methyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 328).

Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,9913 bei 16°. Wird von Kalilauge langsam, von Barytwasser leicht zersetzt in Alkohol, CO_2 und Methylisopropylketon.

2. **Aethylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_7H_{12}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäuremethylester und Aethyljodid (BRANDES, *Z.* 1866, 457).

Siedep.: 189,7° (kor.); spec. Gew. = 0,995 bei 14°. Lässt man den Ester mit 4 Vol. koncentrirtem Ammoniak 14 Tage lang stehen, so scheidet sich ein Oel $C_7H_{13}NO_2$ ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit giebt beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle von $C_5H_9NO_2$.

Das Oel $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - H_2O$ ist vielleicht Aethylimidoäthylidenessigester $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether und verdickt sich an der Luft.

Die Krystalle $C_5H_9NO_2 = CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 - C_2H_5.OH$ bestehen aus seideglänzenden Nadeln, die nach Acetamid riechen und bei 82—83° schmelzen. — Die angeführte Formel ist sehr unwahrscheinlich. Vermuthlich wirkt das Ammoniak nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_9O_3 + NH_3 = CH_3.OH + C_6H_9O_2.NH_2$, und die Krystalle sind also das **Amid der Aethylacetessigsäure**.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ (GEUTHER, *J.* 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 215; WISLICENUS, *A.* 186, 187). — *Darstellung.* MILLER, *A.* 200, 281; WEDEL, *A.* 210, 100.

Siedep.: 195—196° (kor. 198°); spec. Gew. = 0,998 bei 12° (G.); = 0,9834 bei 16° (F., D.). In Wasser fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Zerfällt mit Baryt oder alkoholischem Kali leicht in Alkohol, CO_2 und Methylpropylketon $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$. Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von $C_2H_3O.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$. Liefert kein Kupfersalz (WEDEL). Erhitzt man Aethylacetessigester mit trockenem Natriumalkoholat, so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethylessigsäureäthylester) ein. $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Daneben werden kohlensaures, essigsaures und buttersaures Natrium erhalten, aber kein dehydracetsaures Salz (W.). Durch Natriumamalgam geht Aethylacetessigester in α-Aethyl-β-Oxybuttersäure über. Giebt, in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, Nitrosomethylpropylketon.

$Na.C_8H_{13}O_3$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Vol. Aethylacetessigester in 3—4 Vol. absoluten Aether (oder Benzol) mit (1 At.) Natrium (JAMES, *A.* 226, 204). Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, in der Kälte. Man schüttelt eine Lösung des Esters in viel wasserfreiem Aether bei 0° mit völlig trockenem Aetznatron (ELION, *R.* 3, 234). — Amorph. Leicht löslich in Aether. Versetzt man die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol. Wasser, so fällt das Salz $Na.C_8H_{11}O_3 + H_2O$ aus. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol (ELION). Löst sich beim Schütteln mit trockenem Aether und festem Natron, dabei wieder in das wasserfreie Salz übergehend.

Ammoniakderivate (GEUTHER, *J.* 1863, 324). Aus Aethylacetessigsäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Imidosäureäthylester $C_8H_{15}NO_2$ ($= C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 - H_2O$) und das in Wasser lösliche Amid $C_6H_{11}NO_2$ ($= C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 - C_2H_5.OH$). Erhitzt man Aethylacetessigester mit 3—5 Vol. koncentrirtem Ammoniak auf 100—120°, so erhält man CO_2, Methylpropylketon und Diäthylacetessigester $C_{10}H_{18}O_3$. Da dieselben Produkte beim Erhitzen vom (unlöslichen) Imidosäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich: $C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 = C_8H_{15}NO_2 + H_2O$; $C_8H_{15}NO_2 + C_6H_9O_3.C_2H_5 = C_6H_8(C_2H_5)O_3.C_2H_5 + C_6H_{11}NO_2$ und $C_6H_{11}NO_2 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.C_3H_7 + NH_3$.

Der **Imidoäthylidenäthylessigsäureäthylester** $CH_3.C(NH).CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ (?) krystallisirt in monoklinen Tafeln, die bei 59,5° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht pfeffermünzartig. Zerfällt mit Wasser, rascher mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Aethylacetessigester (GEUTHER, *Z.* 1871, 247).

Amid der Aethylacetessigsäure $C_2H_3O.CH(C_2H_5).CO.NH_2$. Löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 90°. Sublimirt bei 100° in langen Nadeln (GEUTHER, *J.* 1863, 325). Entsteht auch beim Erhitzen des Imidosäureesters mit Wasser auf 100—130°

(GEUTHER, *Z.* 1871. 247). $C_8H_{15}NO_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_9O_3.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_6H_9O_2.NH_2$.

Isoamylester $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_9O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 233—236°; spec. Gew. = 0,937 bei 26° 17,5° (CONRAD, *A.* 186, 228). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Monochloräthylacetessigsäure $C_6H_9ClO_3$. **Aethylester** $C_8H_{13}ClO_3 = C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylacetessigsäureäthylester (CONRAD, *A.* 186, 241).

Siedet unter Zersetzung bei 215—220°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und Methylchlorpropylketon $C_2H_5.CHCl.CO.CH_3$.

Isoamylester $C_{11}H_{19}ClO_3 = C_2H_3O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig (CONRAD, *A.* 186, 243).

Bromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{13}BrO_3 = C_6H_8BrO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Man tröpfelt 10 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 10 g Aethylacetessigester in 10 g absoluten Aethers, destillirt dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn über Kalk und Schwefelsäure (WEDEL, *A.* 219, 102).

Stechend riechende, braune Flüssigkeit, welche die Augen heftig zu Thränen reizt. Spec. Gew. = 1,354. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sehr unbeständig. Zerfällt bei 100° in Aethylbromid und Aethylsuccinylbernsteinsäure $C_{12}H_{16}O_6$.

Dibromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}Br_2O_3 = C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Wie das Monobromderivat (WEDEL, *A.* 219, 102). — Gelbliches, fruchtätherähnlich riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,635. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelweinroth gefärbt. Bleibt beim Erhitzen im Rohr auf 100° unzersetzt.

Tribromäthylacetessigsäureäthylester $C_8H_{11}Br_3O_3 = C_6H_6Br_3O_3.C_2H_5$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,860 (WEDEL, *A.* 219, 103). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Brom scheint ein **Tetrabromderivat** zu entstehen.

3. **Propionylpropionsäure** $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Propionsäureäthylester und Natrium (OPPENHEIM, HELLON, *B.* 10, 699). — Siedet bei 199°; spec. Gew. = 0,9948 bei 0°, = 0,9827 bei 15°. Verbindet sich nicht mit Quecksilberoxyd. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

4. **β-Acetobuttersäure** $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und CO_2, beim Kochen von α-Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 206, 331). $C_2H_3O.C(CH_3)\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_2H_3O.CH(CH_3).CH_2.CO_2 + 2C_2H_6O + CO_2$.

Flüssig. Siedep.: 241—242°. Erstarrt bei — 12° blätterig-krystallinisch, wird aber unter 0° wieder flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr hygroskopisch; oxydirt sich an der Luft. Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure CO_2, Brenzweinsäure und wenig Oxalsäure. Die Salze sind leicht löslich und meist amorph. — $Zn(C_6H_9O_3)_2$ (bei 100°). Warzen (aus Alkohol).

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Oelig. Siedep.: 204—206° (BISCHOFF). Wird von Natronlauge in Alkohol und β-Acetobuttersäure zerlegt.

5. **γ-Acetobuttersäure** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei acht- bis zehnstündigem Kochen von (10 g) Acetylglutarsäureäthylester mit (dem doppelten Volumen) Salzsäure (1 Thl. koncentrirte Säure, 2 Thle. Wasser) (WOLFF, *A.* 216, 129). $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).C_2H_4.CO_2.C_2H_5 + 2HCl = 2C_2H_5Cl + CO_2 + C_6H_{10}O_3$. Das Produkt wird direkt destillirt und der bei 270—278° übergehende Antheil für sich aufgefangen und fraktionnirt.

Dicke Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 274—275°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei + 13° schmelzen. Zieht begierig Wasser an und bildet ein Hydrat $C_6H_{10}O_3 + H_2O$, das aus Wasser in monoklinen Prismen krystallisirt, bei 35—36° schmilzt und sich leicht in Wasser. Alkohol und Aether löst. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Liefert mit Natriumamalgam δ-Oxycapronsäure.

$Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Faserige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend.

6. **β-Acetoisobuttersäure** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und CO_2, beim Kochen von β-Methylacetbernsteinsäure-

ester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 206, 319). $\frac{CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5}{CH_3.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5.OH$.

Eigenthümlich süfslich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 247—248°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure CO_2, Brenzweinsäure und etwas Oxalsäure. — Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol leicht lösliche Syrupe. — Das Zinksalz wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, als ein zerfliefsliches Pulver gefällt. — Das Silbersalz scheidet, beim Erwärmen, sofort Silber ab.

Aethylester $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 206—208° (BISCHOFF). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Verseifen mit Kali, in Alkohol und β-Acetoisobuttersäure.

7. **Terelaktonsäure.** *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) mit Barytwasser (GEISLER, *A.* 208, 49). Bei längerem Erhitzen von Terebilensäure auf 250 bis 270° entsteht eine bei 207—208° siedende Flüssigkeit $C_6H_8O_2$, die wahrscheinlich identisch ist mit dem Anhydrid der Terelaktonsäure (FROST, *A.* 226, 372). $(CH_3)_2.C.\dot{C}(CO_2H):\dot{C}H$ (O———CO) $= C_6H_8O_2 + CO_2$. — Das Baryumsalz $Ba(C_6H_9O_3)_2$ (bei 80°) ist amorph, glasartig; seine wässerige Lösung scheidet, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, fortwährend $BaCO_3$ ab.

Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromisocapronsäure (aus Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$ und Brom bereitet) mit Wasser oder Alkalien (GEISLER, *A.* 208, 49). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Dibromisocapronsäure mit 5—6 Thln. Wasser, giebt (1—1½ Mol.) trockne Soda hinzu und erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade. Dann wird mit HCl angesäuert, aufgekocht, erkalten gelassen, wieder mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt.

Flüssig. Siedep.: 210° (i. D.). Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 10—12°. Löslich in 4 Vol. kalten Wassers; wird aus dieser Lösung durch K_2CO_3 gefällt. Verbindet sich langsam mit Brom. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Terelaktonsäure über.

8. **Oxyhydrosorbinsäure.** *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dibromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit Wasser (FITTIG, *A.* 200, 57). Das Reaktionsprodukt wird, durch Destillation mit Wasser, von Sorbinsäure befreit und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. — $Ca(C_6H_9O_3)_2 + 1½H_2O$. Blättchen.

5. Säuren $C_7H_{12}O_3$.

1. **Methyläthylacetessigsäureäthylester** $C_9H_{16}O_3 = CH_3.CO.C(CH_3,C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Methyljodid (SAUR, *A.* 188, 257). Aus Natriummethylacetessigester und Aethyljodid (JAMES, *A.* 226, 209).

Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,947 bei 22°/17,5° (S.). Siedep.: 200—201° (i. D.) (WISLICENUS, *A.* 219, 308). Mischt sich nicht mit Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trocknem (alkoholfreiem) Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyläthylessigsäureäthylester $CH_3.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ über.

2. **Propylacetessigsäureäthylester** $C_9H_{16}O_3 = CH_3.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol erst mit 152,7 g Acetessigester und dann allmählich mit 206 g Propyljodid (BURTON, *Am.* 3, 385).

Flüssig. Siedep.: 208—209°. Spec. Gew. = 0,981 bei 0°/4°. Wird von schwacher oder starker Kalilauge wesentlich in CO_2, Alkohol und Propylaceton $CH_3.CO.CH_2.C_3H_7$ gespalten.

3. **Isopropylacetessigsäureäthylester** (α-Acetylisovaleriansäureester) $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 78).

Siedep.: 201° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass-rothviolett (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 224).

4. **α-Aethyl-β-Acetopropionsäure** $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Aethylacetbernsteinsäureester mit Kalilauge (von 5%) (THORNE, *Soc.* 39, 340), oder besser mit Salzsäure (1 Thl. konc. HCl, 2 Thle. H_2O) (YOUNG, *A.* 216, 39).

$$\frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 3KOH = C_2H_3O.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2K + 2C_2H_6O + K_2CO_3.$$

Siedep.: 250—252°. Bleibt bei — 15° flüssig. Bräunt sich rasch an der Luft. In

allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wandelt sich, bei anhaltendem Destilliren, in das Anhydrid $C_7H_{10}O_2$ um. Liefert bei der Oxydation Aethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_2$. Die Salze sind gummiartig, in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Weingeist und einigen Tropfen H_2SO_4 (THORNE).

Oel. Siedep.: 224—226°. Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Anhydrid $C_7H_{10}O_2$. *Bildung.* Durch längeres Erhitzen von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure auf 230° (THORNE, *Soc.* 39, 340).

Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 219°; spec. Gew. = 1,0224 bei 20°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich bei längerem Kochen mit Natronlauge und neutralisirt dabei 1 Mol. NaOH.

Dieselbe **Aethylacetopropionsäure** (?) entsteht beim Kochen von Ketolaktonsäure mit Baryt (YOUNG, *A.* 216, 49). $C_8H_{10}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_{12}O_3$. — Syrupförmig.

$Ba(C_7H_{11}O_3)_2$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

5. **α-Allyl-β-Oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Allylacetessigsäureäthylester und Natriumamalgam (ZEIDLER, *A.* 187, 45).

Syrup, mit Wasser mischbar. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig.

$Ba(C_7H_{11}O_3)_2$. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{11}O_3.Zn(OH)$. Kleine Krystallkörner, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

6. **Mesitonsäure** $(CH_3)_2.C:CH.C(OH,CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $C_8H_{13}NO_3$ (s. Ketone $C_nH_{2n-2}O$) und dem Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$, beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1072). $2C_3H_6O + CNH + H_2O = C_7H_{12}O_3 + NH_3$. Mesitylsäure (s. Ketone $C_nH_{2n-2}O$) zerfällt bei ½ stündigem Erhitzen mit 4 Thln. Vitriolöl auf 150° in Mesitonsäure, CO und NH_3 (PINNER, *B.* 15, 585). $C_8H_{13}NO_3 = C_7H_{12}O_3 + CNH$. — *Darstellung.* Man sättigt, in der Kälte, Aceton (Siedep.: 54 bis 56°) mit Salzsäuregas, lässt zehn bis zwölf Tage stehen, wäscht dann das Produkt mit Soda und kocht das abgeschiedene dunkelbraune Oel mit etwas mehr als seinem halben Gewicht reinen Cyankaliums und 6—8 Thln. Alkohol (75—80%) zehn Stunden lang. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöste Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$ erst mit kaltem Alkohol und dann mit Wasser. Das alkoholische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit HCl stark angesäuert. Nach zwei Tagen filtrirt man die ausgeschiedene Säure $C_8H_{13}NO_3$ ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Mesitonsäure, welche man in Wasser löst und wieder in Aether aufnimmt.

Kleine Prismen (aus Wasser); grofse Platten (aus Aether). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 230—240°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroïn. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Verbindet sich mit Brom.

Aethylester $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 210° (PINNER, *B.* 15, 579).

Acetmesitonsäureäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{10}(C_2H_3O)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Mesitonsäureäthylester und Acetylchlorid (PINNER, *B.* 15, 579).

Flüssig. Siedep.: 205—207°.

Anhydrid $C_7H_{10}O_2 = (CH_3)_2.C:CH.\overline{C(CH_3).CO}$ (—O— bridge). *Bildung.* Durch Destillation der freien Säure (PINNER, *B.* 15, 579). — Grofse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 24°; Siedep.: 167°. Schwer löslich in Wasser. Geht beim Kochen mit Kalilauge wieder in die Säure über. Verbindet sich sehr heftig mit Brom.

6. Säuren $C_8H_{14}O_3$.

1. **Diäthylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man lässt den Aethylester dieser Säure einige Wochen lang mit 10procentiger Kalilauge (2 Mol.) stehen, schüttelt dann mit Aether aus, säuert die Lösung an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum Theil abdestillirt und hierauf an der Luft verdunstet. Den Rückstand zerreibt man mit Wasser und $BaCO_3$, entfernt einen Rückhalt an Aethylester durch Aether und zerlegt das Baryumsalz durch HCl und Aether (CERESOLE, *B.* 16, 830).

Stark sauer reagirende, dickliche Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. Fängt bei 60° an sich zu zersetzen; zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diäthylaceton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Trübung; sie reducirt, in der Wärme, Silberlösung.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Die wässerige Lösung lässt sich, über H_2SO_4, unzersetzt verdunsten, beim Erwärmen erfolgt aber Abscheidung von $BaCO_3$. Die alkoholische Lösung ist beständiger.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Aethyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 211). — *Darstellung:* JAMES, *A.* 226, 205.

Siedep.: 218° (WISLICENUS, *A.* 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei 20° (F., D.). Zerfällt mit Baryt in CO_2, Alkohol und das Keton $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destilliren mit trockenem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthylessigsäureester $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$, daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlensaures und diäthylessigsaures Natrium (W.). Giebt mit (2 Mol.) PCl_5: $CH_3.Cl$, C_2H_5Cl und einen Körper $CCl.C(C_2H_5)_2.COCl$ (?), der mit Wasser in HCl und ein Oel $C_7H_{11}ClO_2 = \overline{CHCl.C(C_2H_5)_2.CO}$ (mit O-Brücke) (?) zerfällt, das von Alkalien nicht verändert wird, beim Behandeln mit Natriumamalgam (in schwach alkoholischer Lösung) aber in Diäthylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ übergeht (BURTON, *Am.* 4, 28). Beim Einleiten von Chlor in Diäthylacetessigester entstehen Chlor- und Dichlordiäthylacetessigester.

Bei der Einwirkung von $^1/_4$ Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester und 2 Thln. Aethyljodid wird ebenfalls Diäthylacetessigester gebildet. Daneben entstehen Kohlensäurediäthylester und zwei ölige Flüssigkeiten: 1. $C_9H_{18}O_2$ — Siedep.: 182,5° (kor.); spec. Gew. = 0,898 bei 12°, und 2. $C_{20}H_{34}O_2$ — siedet nicht unzersetzt bei 249°; spec. Gew. = 0,934 bei 12° (MATTHEY, *J. pr.* [2] 6, 160).

2. **Isobutylacetessigsäureäthylester** $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (ROHN, *A.* 190, 306; vgl. MIXTER, *B.* 7, 501).

Siedep.: 217—218°; spec. Gew. = 0,951 bei 17,5° (R.). Zerfällt mit Baryt in CO_2, Alkohol und Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure.

Gebromter Isobutylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{17}BrO_3 = C_8H_{12}BrO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt den auf — 20° abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, *Bl.* 31, 513).

Uebergieſst man das Rohprodukt mit sehr koncentrirtem alkoholischem Kali und destillirt mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon $CH_3.CO.C_5H_{11}$. Die alkalische Lösung, mit H_2SO_4 angesäuert (und mit Wasser destillirt), liefert im Destillat eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ und Methylisobutylglycerinsäure $C_8H_{16}O_4$, während in der wässerigen Schicht Essigsäure enthalten ist. (Man trennt die beiden Säuren $C_6H_{12}O_4$ und $C_8H_{16}O_4$ durch Behandeln mit Alkohol und H_2SO_4 und Fraktionniren der gebildeten Ester). Im Destillationsrückstand bleiben Glykolsäure $C_2H_4O_3$, eine Säure $C_8H_{12}O_3$, Oxyheptinsäure $C_7H_{10}O_3$ und die gröſste Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Das beim Erkalten Auskrystallisirende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige Methylisobutylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben die Säure $C_8H_{12}O_3$ und Oxyheptinsäure, die man durch $CHCl_3$ trennt, in welchem nur die Säure $C_8H_{12}O_3$ löslich ist.

3. **Methylpropylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3,C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Methylacetessigester mit Natriumalkoholat und Propyljodid (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 17, 918). Aus Propylacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid (JONES, *A.* 226, 287).

Aethylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3.C_2H_5$ Flüssig. Siedep.: 214°; spec. Gew. = 0,9585 bei 15° (L., K.). Siedep.: 215—217°; spec. Gew. = 0,9575 bei 17°/4° (J.).

4. **Oxysuberansäure** (Suberylglykolsäure) $C_8H_{14}O_3 + ^1/_2H_2O = C_7H_{12}(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Suberonhydrocyanid $C_7H_{14}O.HCN$ mit koncentrirter Salzsäure (SPIEGEL, *A.* 211, 118).

Zolllange, schmale, glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 50° und im wasserfreien Zustande bei 89—90°. Verliert bei 60° oder im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser. Verflüchtigt sich langsam bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, heiſsem Wasser und heiſsem Benzol. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120° Chlorsuberonsäure $C_8H_{13}ClO_2$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entweicht SO_2 und es entstehen zwei krystallisirte Säuren, von denen die eine in Wasser leicht löslich, die andere darin aber fast unlöslich ist.

7. Säuren $C_9H_{16}O_3$.

1. **Oxyäthenylisoönanthsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Isoönanthsäure u. a. Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemisch von

Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 77). $C_5H_{11}O.Na + CO + 2C_2H_3O_2.Na = C_9H_{14}O_3.Na_2 + H_2O + CHO_2.Na$. — *Darstellung.* Siehe Isoönanthsäure $C_7H_{14}O_2$. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; bleibt daher in der sauren Flüssigkeit, aus welcher die Isoönanthsäure abdestillirt wurde. Zur Reinigung wandelt man die rohe Säure in den Methylester um und fraktionnirt denselben. — Gelbe, zähflüssige Masse, sehr wenig löslich in Wasser. Reagirt stark sauer.

$Na_2.C_9H_{14}O_3 + 8H_2O$. — Das **Calciumsalz** ist in Wasser sehr schwer löslich.

Methylester $C_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 245—250° (POETSCH).

2. **Campholaktonsäure** $OH.C_8H_{14}.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Lauronolsäure$C_9H_{14}O_2$, bei wiederholtem Destilliren von Camphansäure (WORINGER, *A.* 227, 10). $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{14}O_2 + CO_2$. Lauronolsäure (s. d.) wandelt sich beim Sieden in Campholakton (s. u.) um (WORINGER).

Durch Erhitzen des Anhydrids mit Barytwasser erhält man campholaktonsaures Baryum. Aus der Lösung dieses Salzes fällt HCl die freie Campholaktonsäure als ein Oel, das allmählich zu Nadeln erstarrt. Schon beim Stehen im Exsiccator geht die Säure wieder in das Anhydrid über; diese Umwandlung erfolgt schnell und quantitativ beim Erwärmen der Säure mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure.

$Ba(C_9H_{15}O_3)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich etwas, beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von $BaCO_3$.

Anhydrid (Campholakton) $C_9H_{14}O_2$. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein Oel ab, das bei 0° erstarrt. Es krystallisirt dann aus Wasser in Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 230—235°. Riecht etwas penetrant, nach Campher. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit säurehaltigem Wasser wandelt es sich, in kleiner Menge, in Lauronolsäure um. Die kalte, wässerige Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird aber bei stärkerem Erwärmen klar.

8. Säuren $C_{10}H_{18}O_3$.

1. **Dipropylacetessigsäureäthylester** $C_{12}H_{22}O_3 = CH_3.CO.C(C_3H_7)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Man löst 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol und giebt erst 202,2 g Propylacetessigsäureäthylester und dann allmählich 200 g Propyljodid hinzu (BURTON, *Am.* 3, 386).

Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9585 bei 0°/4°. Wird von (schwacher oder starker) Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Dipropylessigsäure gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam, selbst unter fortwährendem Abstumpfen des frei werdenden Alkalis, nur Alkohol, Essigsäure, Dipropylessigsäure und Dipropylaceton $C_9H_{18}O$.

2. **Isovalerylisovaleriansäureäthylester** $C_{12}H_{22}O_3 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH.[CH(CH_3)_2].CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isovaleriansäureester und Natrium, neben anderen Produkten (siehe Isovaleriansäureäthylester) (GREINER, *Z.* 1866, 461). — *Darstellung.* Isovaleriansäureäthylester wird mit dem gleichen Volumen Aether vermischt und (16%) Natrium eingetragen. Man destillirt den Aether ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Hierbei wird ein Oel abgeschieden, das aus den Kondensationsprodukten des Isovaleraldehyds besteht. Die wässerige Flüssigkeit schüttelt man zunächst mit Aether aus und säuert dann mit Essigsäure an. Es erhebt sich eine neue Schicht, die man durch Ausschütteln mit Aether auszieht. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Gemenge von viel fester Divalerylendivaleriansäure $C_{20}H_{34}O_3$ und wenig flüssigem Isovalerylisovaleriansäureester. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Ester rein erhalten.

Firnissartige, in der Wärme dickölige Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus. — Die Salze sind harzig.

9. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$.

1. **Heptylacetessigsäureäthylester** $C_{13}H_{24}O_3 = C_2H_3O.CH(C_7H_{15}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer achtprocentigen alkoholischen Lösung), Acetessigester und Normalheptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 105).

Flüssig. Siedep.: 271—273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zerfällt mit alkoholischem Kali in CO_2 und Methyloktylketon $CH_3.CO.C_8H_{17}$ und mit festem Kali in Essigsäure und normale Nonylsäure $C_9H_{18}O_2$.

2. **Sekundärheptylacetessigsäureäthylester** $C_{11}H_{19}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Natriumacetessigester und Sekundärheptyljodid $C_5H_{11}.CHJ.CH_3$ (VENABLE, *B.* 13, 1651). Flüssig. Siedep.: 250—260°.

10. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$.

1. **Oktylacetessigsäureäthylester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_2H_3O.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (GUTHZEIT, *A.*

204, 2). Man versetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel zunächst unter vermindertem Druck.

Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5°/17,5°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in CO_2, Methylnonylketon $C_{11}H_{22}O$ und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$.

2. **Diisobutylacetessigsäureäthylester** $C_{14}H_{26}O_3 = C_2H_3O.C[CH.CH_2(CH_3)_2]_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumisobutylacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (Mixter, *B.* 7, 500). — Siedep.; 250—253°; spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

11. Säure $C_{13}H_{24}O_3$.

Convolvulinolsäure. Siehe Convolvulin (Glukosid).

12. Säuren $C_{16}H_{30}O_3$.

1. **Oxyhypogäsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ (S. 460) mit Silberoxyd (Schröder, *A.* 143, 36). — Weiſse Masse. Schmelzp.: 34°. Geht beim anhaltenden Kochen mit Alkalien in Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ über.

2. **Jalapinolsäure.** Siehe Jalapin.

13. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$.

1. **Ricinolsäure.** *Vorkommen.* An Glycerin gebunden im Ricinusöl (Saalmüller, *A.* 64, 108). — *Darstellung.* Man verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktionnirt mit $CaCl_2$. Die ersten Fraktionen ($^1/_3$ der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (Claus, *B.* 9, 1916). — Oder: man zerlegt die Seife mit Salzsäure, löst die Säuren in $^1/_3$ Vol. Weingeist und scheidet, durch Abkühlen auf — 10 bis — 12°, Stearin- und Palmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolsaures Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, löst die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisirt das Baryumsalz aus Weingeist um (Saalmüller).

Dickes Oel, erstarrt bei — 6 bis — 10° vollständig. Spec. Gew. = 0,9400 bei 15°. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt Carbonate. Ricinolsäure ist nicht flüchtig. Sie absorbirt an der Luft keinen Sauerstoff. Bei der Destillation von neutralem ricinolsauren Natrium wird nur Oenanthol gebildet (Städeler, *J.* 1857, 359). Bei der Destillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat sekundären Oktylalkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinsaures Natrium. $C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{18}O + H_2 = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{16}O + H_4$. Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaïdinsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Mit PCl_5 erhält man das Chlorid einer gechlorten Oelsäure $C_{18}H_{32}ClO.Cl$ [$= C_{18}H_{34}O_3 + 2PCl_5 - 2HCl - 2POCl_3$]. Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure $C_{18}H_{33}JO_2$. Durch Behandeln von Ricinusöl mit Vitriolöl erhält man eine Glycerindioxyricinolschwefelsäure $(C_3H_5.OH)_3.SO_4(C_{18}H_{33}O_5)_2$.

Salze: Saalmüller. — $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$. — $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 80°. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Zn.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinisch; löslich in Aether. Schmilzt bei 100°. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Nicht flüchtiges Oel (Saalmüller).

Ricinelaïdinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (Playfair, *A.* 60, 322). — *Darstellung.* Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure presst man ab und krystallisirt sie aus Alkohol um (Ulrich, *Z.* 1867, 548).

Nadeln. Schmelzp.: 50° (Bouis, *A. ch.* [3] 44, 77). Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (Koch, *A.* 119, 174).

$Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$. Pulver. — $Ag.C_{18}H_{33}O_3$. Pulver.

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 16° (Playfair, *A.* 60, 324).

Ricinelaïdin $C_{39}H_{72}O_7 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl (Playfair, *A.* 60, 322).

Warzen. Schmelzp.: 43° (P.), 45° (Bouis, *J.* 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Oenanthol (Bertagnini, *A.* 85, 282).

Monobromricinolsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure mit alkoholischem Kali (Ulrich, *J.* 1867, 546).

Dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unverändert. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali bei 80° in HBr und Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$. Verbindet sich mit Brom zu $C_{18}H_{33}Br_3O_3$.

Monobromricinelaïdinsäure $C_{18}H_{33}BrO_3$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdinsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ und alkoholischem Kali in der Kälte (ULRICH, *Z.* 1867, 549).

Oel. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt mit alkoholischem Kali, bei 150°, HBr und eine in kurzen Nadeln krystallisirende, bei 71° schmelzende Säure.

Dibromricinolsäure $C_{18}H_{32}Br_2O_3$. *Bildung.* Aus Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ und Brom (ULRICH, *Z.* 1867, 549). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali bei 150° in HBr, Ricinstearolsäure und ein Oel.

2. **Oxyölsäure.** *Bildung.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure) $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ und Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$ (BURG, OVERBECK, *A.* 140, 69). Man bindet die Säure an Baryt und zieht das oxyölsaure Baryum mit Aether aus.

Oel. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxystearinsäure über.

3. **Isooxyölsäure** entsteht bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Oelsäure (LIECHTI, SUIDA, *B.* 16, 2455). $C_{18}H_{34}O_2 + H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_3 + H_2O + SO_2$. — Schmelzp.: 56—58°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Oxyölsäureglycerinsulfat $C_{42}H_{78}SO_{12}$ = $OH.C_3H_5(C_{18}H_{33}O_3).SO_4.C_3H_5(OH).C_{18}H_{33}O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trioleïn $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ oder eines Gemenges aus Oelsäure und Glycerin mit Vitriolöl (LIECHTI, SUIDA).

Flüssig. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, CS_2 und Benzol. Leicht zersetzbar. Giebt mit Metallacetaten amorphe Niederschläge. Wird durch Kochen mit Alkalien in Oxyölsäure, H_2SO_4 und Glycerin zerlegt.

4. **Dinormalheptylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(C_7H_{15})_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigsäureäthylester und Heptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 112).

Aethylester $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei − 18° flüssig. Siedep.: 331 bis 333°; spec. Gew. = 0,8907 bei 17,5°. Zerfällt beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge in CO_2, Alkohol und Methyldiheptylcarbinketon $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. Kalilauge von 80 bis 83 % bewirkt Spaltung in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure $C_{16}H_{32}O_2$.

14. Säure $C_{20}H_{38}O_3$.

Dioktylacetessigsäureäthylester $C_{22}H_{42}O_3 = CH_3.CO.C(C_8H_{17})_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht beim Behandeln von Oktylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_8H_{17}).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumalkoholat und Oktyljodid (GUTHZEIT, *A.* 204, 9).

Flüssig. Siedep.: 340—342°; 263—265° bei 90 mm. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton $C_{19}H_{38}O$ und Isostearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$.

15. Säure $C_{22}H_{42}O_3$.

Oxyerucasäure. *Bildung.* Aus Dibrombehensäure $C_{22}H_{42}Br_2O_2$ und feuchtem Silberoxyd, neben Dioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 51). Man bindet die Säure an Baryt und zieht oxyerucasaures Baryum durch Aether aus.

Oel; geht beim Kochen mit Kalilauge in Dioxybehensäure über. Die Salze sind amorphe, fadenziehende Massen.

Durch Behandeln von zweifach gebromten, alkylirten Acetessigestern mit alkoholischem Kali hat DEMARÇAY eine Reihe krystallisirter Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ dargestellt. Diese Säuren werden durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure leicht in Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ übergeführt (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 482). Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ sind fest, krystallinisch, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig, ätherificiren sich leicht und geben mit PCl_5 Chloride, welche von Wasser in HCl und die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ zersetzt werden. — Die Salze entsprechen der Formel $Me'_2.C_nH_{2n-4}O_3.Me'.C_nH_{2n-3}O_3$.

Die von DEMARÇAY gegebenen Formeln sind ganz unwahrscheinlich. Weil die Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ aus den Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ entstehen, diese Säuren aber wohl nach der Formel $C_nH_{2n-4}O_4$ zusammengesetzt sind, so käme obigen Säuren nicht die Zusammensetzung $C_nH_{2n-2}O_3$, sondern $C_nH_{2n-2}O_4$ zu. Hiermit stimmen auch DEMARÇAY's Analysen überein. Danach wäre z. B. Hydroxytetrinsäure = $C_5H_8O_4$ (und nicht $C_4H_6O_3$). Die Salze dieser Säure erhalten dann auch ganz einfache Formeln, z. B. $Ba.C_5H_6O_4$ statt $(C_4H_4O_3.Ba)_2.Ba(C_4H_5O_3)_2$ u. s. w.

1. Hydroxytetrinsäure $C_4H_6O_3$ (oder $C_5H_8O_4$?).

Bildung. Aus Oxytetrinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 482). — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 110°. Aeufserst leicht löslich

in Wasser, Alkohol und Aether. — $2Ba.C_4H_4O_3 + Ba(C_4H_5O_3)_2 = Ba.C_5H_6O_4$? Krystallinisch; ziemlich lösich in H_2O. — $2Cu.C_4H_4O_3 + Cu(C_4H_5O_3)_2$. Blauer, amorpher Niederschlag; unlöslich in H_2O. — $Ag_2.C_4H_4O_3 + Ag.C_4H_5O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

2. Hydroxypentinsäure $C_5H_8O_3$ (oder $C_6H_{10}O_4$?).
Bildung. Durch Behandeln von Oxypentinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 488). — Schmelzp.: 94—95°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag_2.C_5H_6O_3 + Ag.C_5H_7O_3$. Unlöslich in kochendem Wasser.

3. Hydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$ (oder $C_7H_{12}O_4$?).
Bildung. Aus Oxyhexinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser.

Isohydroxyhexinsäure $C_6H_{10}O_3$. *Bildung.* Aus Isooxyhexinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 492). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 112,5—113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

4. Hydroxyheptinsäure $C_7H_{12}O_3$ (oder $C_8H_{14}O_4$?).
Bildung. Aus Oxyheptinsäure mit Zn und H_2SO_4 (DEMARÇAY). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$.

Unter den Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ finden sich Ketonsäuren, welche den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entsprechen. Man erhält sie durch Einführung eines Radikals C_nH_{2n-1} an die Stelle von Wasserstoff in den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. So liefert die Natriumverbindung des Acetessigesters $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5$ beim Behandeln mit Allyljodid, den Allylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$. Noch leichter erfolgt diese Vertretung des Wasserstoffes, und zwar beider Wasserstoffatome in der Gruppe $-CO.CH_2-$, wenn man ein Gemenge von Acetessigester und einem Aldehyd $C_nH_{2n}O$ mit Salzsäuregas sättigt. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CHO = CH_3.CO.C(CH.CH_3).CO_2.C_2H_5 + H_2O$. Mit Chloral (statt Aldehyd) gelingt die Vereinigung aber nur, sobald man das Gemenge von Acetessigester und wasserfreiem Chloral mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzt. Eine Reihe isomerer Säuren entsteht, wenn man Acetessigester mit Natriumalkoholat und Alkylenbromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ versetzt. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2Na.OC_2H_5 + BrCH_2.CH_2.Br = CH_3.CO.C\left(\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\right).CO_2.C_2H_5 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$.

Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ entstehen ferner durch Behandeln von gebromten, alkylirten Acetylessigäthern mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 433); beim Erhitzen jener Verbindungen für sich (PAWLOW, *B.* 16, 486) oder besser mit Wasser (FITTIG, *B.* 16, 1940). $C_4H_6BrO.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_5H_6O_3 + HBr + C_2H_5.OH$. Diese Säuren sind nicht unzersetzt flüchtig. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure $C_nH_{2n}O_2$. Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit PCl_5 liefern sie die Chloride, die noch nicht in die Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ zurück verwandelt werden konnten. Es sind kräftige Säuren, die Carbonate zerlegen.

1. Säuren $C_4H_4O_3$.

1. **Säure** $COH.CH_2.C.CO_2H$. Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276).

Mucochlorsäure (Dichlormaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.CCl:CCl.CO_2H$ oder $COH.CCl_2.C.CO_2H$. *Bildung.* Beim anhaltenden Behandeln einer wässerigen Lösung von Brenzschleimsäure mit Chlor (BEILTEIN, SCHMELZ). — *Darstellung.* Man sättigt eine mit etwas Jod versetzte Lösung von 1 Thl. Brenzschleimsäure in 10 Thln. Wasser bei 0° mit Chlor, erhitzt zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet Chlor ein u. s. w. (BENNETT, HILL, *Am.* 3, 166).

Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 125°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol; fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Wird von wässerigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und α-Dichlorakrylsäure zerlegt.

Mucobromsäure (Dibrommaleïnsäure-Halbaldehyd) $C_4H_2Br_2O_3$ = COH.CBr CBr.CO_2H oder = COH.CBr_2.C.CO_2H. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässerige Brenzschleimsäure, in der Wärme (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276). — *Darstellung.* Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fliefsen, erhält die Flüssigkeit 1/4 Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 41).

Glänzende Blättchen; Schmelzp.: 120°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung; bei langsamem Destilliren (unter Zusatz von Sand) werden HBr, CO_2 und Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$ gebildet (HILL, *Am.* 3, 105). Leicht löslich in Weingeist, Aether und heifsem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und CS_2, reichlich in der Wärme; schwer löslich in heifsem Chloroform. Wird von Barytwasser, in der Kälte, in HBr und die Säure $C_4H_3BrO_4$ (s. Brommaleïnsäure) zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289). $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr$. Wird aber Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat eingetragen, so scheidet sich β-dibromakrylsaures Baryum aus, während Brompropiolsäure C_3HBrO_2 in Lösung bleibt. Geht beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder Ag_2O in Dibrommaleïnsäure über. Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120—130° entstehen Dibrommaleïnsäure, Tetrabrombuttersäure, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf 140—150° entstehen Dibrommaleïnsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *Am.* 3, 47). Liefert mit einer Lösung von Phenol in Kali Phenoxymucobromsäure $C_6H_5O.C_4H_2BrO_3$.

Die Salze (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 42) sind sehr unbeständig. — $Ba(C_4HBr_2O_3)_2$ (im Vakuum getrocknet). Rhombische Täfelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_4HBr_2O_3$. Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_6H_6Br_2O_3 = C_4HBr_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und H_2SO_4 (J., H.) — Grofse monokline Krystalle. Schmelzp.: 50—51°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 255—260°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Acetylmucobromsäureanhydrid $C_6H_4Br_2O_4$ = CHO.C_2Br_2.CO.O.C_2H_3O. *Bildung.* Aus Mucobromsäure und $C_2H_3O.Cl$ bei 120° (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 46).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 53—54°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibrommaleïnsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Dibrombrenzschleimsäure $C_5H_2Br_2O_3$ mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203).

Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Wasser, Aether und Chloroform. Geht durch Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser in Mucobromsäure über.

Mucobromsäurebromid $C_4HBr_3O_2$. *Bildung.* Mucobromsäure wird mit überschüssigem PBr_5 auf 110—115° erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 45).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Chloroform (Unterschied von Dibrombernsteinsäure). Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung der Säure in verdünntes Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch in Grün und endlich in Rothgelb übergeht. Zugleich entsteht ein braunrother, flockiger Niederschlag. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht allmählich Mucobromsäureäthylester.

Stickstoffhaltige Umwandlungsprodukte der Mucobromsäure (HILL, SANGER, *B.* 15, 1906).

1. **Säure** $C_3H_3N_3O_7$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer alkoholischen Lösung von KNO_2 in eine alkoholische Lösung von Mucobromsäure scheidet sich das Kaliumsalz $K_2.C_3HN_3O_7$ aus. — Das Salz $K_2.C_3HN_3O_7$ krystallisirt in kleinen, flachen, röthlichgelben Nadeln. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. Es verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl oder konc. HCl. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung in CO_2, HCN, HNO_2 und das Salz $K.C_3H_2NO_4$ ein. Beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge werden braunrothe Tafeln erhalten. Mit Brom entsteht die Verbindung $C_3HBr_3N_2O_5$.

Verbindung $C_3HBr_3N_2O_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in das mit CS_2 angerührte Salz $K_2.C_3HN_3O_7$ (H., S.). — Kleine, salmiakähnliche Krystalle (aus $CHCl_3$). Löslich in Alkohol, leicht in CS_2, schwer in $CHCl_3$.

2. **Säure** $C_3H_3NO_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Mucobromsäure mit einer Lösung von Alkalinitrit auf 40—60° entstehen die Alkalisalze dieser Säure (H., S.).

$Na.C_3H_2NO_4 + H_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem. Verpufft beim Erhitzen. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, dicke, glänzende Prismen. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, zugespitzte Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

3. **Säure** $C_6H_7NO_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mucobromsäureäthylester mit KNO_2 scheidet sich das Salz $K.C_6H_6NO_7$ aus. Dasselbe bildet kleine Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

2. **Säure** $C_4H_4O_3$. **Gebromte Säure** $C_4H_3BrO_3 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (2—3 Mol.) Brom auf Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$ (Ost, *J. pr.* [2] 23, 441). — Prismen. Schmilzt und sublimirt bei 109°. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive, kirschrothe Färbung.

2. Säuren $C_5H_6O_3$.

1. **Tetrinsäure** $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}O\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CO_2H\end{matrix}$ oder $CH_3.CO.C(CH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus gebromtem Methylacetessigsäureäthylester und Kali (Demarçay). — *Darstellung.* Man übergießt 72 g Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit 10 g Wasser und setzt, unter Abkühlen, allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach zehn bis elf Stunden fügt man das drei- bis vierfache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch festes Kali und etwas Alkohol. Vom Produkt wird der Alkohol durch Wasserdampf abdestillirt und der Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisirt man zunächst aus Wasser und dann aus, mit Alkohol versetztem, Chloroform um (Demarçay, *A. ch.* [5] 20, 451; vgl. *Bl.* 33, 518). Wird in größerer Menge erhalten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von gereinigtem und entwässertem Brommethylacetessigester, im Rohr, auf 100° (Pawlow, *B.* 16, 486).

Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.: 189°. Siedet unter Zersetzung bei 268—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 13,5° in 65,7 Thln. Wasser. Kaum löslich in $CHCl_3$, ziemlich löslich in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Verharzt beim Erhitzten mit verdünnter Salzsäure auf 150°. Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 150° glatt in Ameisensäure und Propionsäure. Beim Glühen mit Kalk wird Methyläthylketon gebildet (W. Pawlow, *Ж.* 17 [2], 35). Rauchende Salpetersäure bildet, in der Kälte, krystallisirte Nitroverbindungen; in der Wärme findet totale Verbrennung statt. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2 und Essigsäure. Natriumamalgam, sowie Zink mit HCl sind ohne Wirkung. Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbeständiges öliges Additionsprodukt. Tetrinsäure ist eine kräftige Säure.

Salze: Demarçay. — $NH_4.C_5H_5O_3$. In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $Na.C_5H_5O_3 + 3H_2O$. Kleine Tafeln. — $K.C_5H_5O_3$. Sehr feine Blättchen. — $Mg(C_5H_5O_3)_2 + 5H_2O$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_5H_5O_3)_2 + H_2O$. Sphärische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_5H_5O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit Baryt in der Hitze und Verdampfen der Lösung in der Kälte. Krystallirt bei 80—100° mit $1H_2O$. Neutralisirt man die Säure mit Baryt in der Kälte, so erhält man das in Wasser wenig lösliche Salz $C_5H_5O_3.Ba(OH)$, welches bei längerem Abdampfen mit Wasser in Baryt und das Salz $Ba(C_5H_5O_3)_2$ zerfällt. — $Zn(C_5H_5O_3)_2 + {}^1/_2H_2O$. Krusten. — $Cu.C_5H_4O_3$. Pulver; entsteht beim Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ in der Hitze. — $Ag.C_5H_5O_3$. Lange Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser.

Chlorid $C_4H_4O.Cl_2$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln von Tetrinsäure mit PCl_5 (Demarçay).

Flüssig. Siedep.: 172°; spec. Gew. = 1,471 bei 10,5°. Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien kaum angegriffen. Giebt mit Chlor und Brom krystallisirte Additionsprodukte. Zerfällt bei längerem Aufbewahren unter Bildung einer flüchtigen bei 98—99° schmelzenden Säure.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_4$. Tafeln; Schmelzp.: 49° (D.). Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen.

Verbindung $C_4H_4O.Cl_2.Br_2$. Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei 66° (D.).

Nach W. Pawlow (*Ж.* 17 [2], 36) entstehen aus Tetrinsäure und PCl_5 verschiedene Chloride; die Hauptmasse besteht wahrscheinlich aus dem Chloride $C_5H_5OCl_3$, das bei 0° zwei Atome Chlor aufnimmt. Aus den höher siedenden Antheilen des Chlorides scheiden sich, beim Stehen an der Luft, Krystalle einer zweibasischen Säure $C_5H_3ClO_3$ aus.

2. **Acetylakrylsäure** $CH_3.CO.CH:CH.CO_2H$. **ω-Trichloracetylakrylsäure** (Trichlorphenomalsäure) $C_5H_3Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von ClO_2 auf Benzol (CARIUS, *A.* 142, 131; KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 175) oder auf Chinon (K., ST.). — *Darstellung.* Man vertheilt in drei Kolben ein vorher erkaltetes Gemisch aus 1200 g reinem Schwefelsäurehydrat H_2SO_4, 600 g H_2O und 70 bis 80 g Benzol C_6H_6 und trägt, in Portionen von $^1/_2$ g und unter zeitweiligem Umschwenken, am ersten Tage 30 g fein gepulvertes, reines Kaliumchlorat ein, am zweiten Tage 40 g, am dritten und vierten Tage je 30 g und am fünften Tage 20 g. Dann erwärmt man langsam bis auf 60—70°, bis alles Salz gelöst ist, giebt 600 ccm Wasser hinzu und hebt die Benzolschicht ab. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, aus der wässerigen Lösung durch $BaCl_2$ die gelöste Schwefelsäure entfernt und dieselbe dann mit Aether ausgeschüttelt. Die abgegossene, saure Flüssigkeit wird ebenfalls mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt alle ätherischen Lösungen, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um.

Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 131—132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Chloroform und Maleïnsäure $C_4H_4O_4$. Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf. Zerlegt Carbonate; die gebildeten Salze (der Alkalien und Erden) zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden.

3. **Hydropyromekonsäure** $C_5H_6O_3$. **Nitrosohydropyromekonsäure** $C_5H_5NO_4 = C_5H_5(NO)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure $C_5H_3(NO)O_3$ mit schwefliger Säure entsteht eine schön krystallisirende Doppelverbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure $C_5H_5(NO)O_3.C_5H_4O_3$, welcher durch Kochen mit $CHCl_3$ die Pyromekonsäure entzogen werden kann (OST, *J. pr.* [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

3. Säuren $C_6H_8O_3$.

1. **Oxysorbinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, *B.* 12, 2001). $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$.

Aeufserst zerfliefsliche Nadeln. Schmelzp.: 85°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, fast gar nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph.

$Ca(C_6H_7O_3)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Cd.\bar{A}_2$.

2. **Aethylenacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_2.CH_2).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Versetzen einer Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol erst mit 26 g Acetessigester und dann mit 38 g Aethylenbromid (W. PERKIN JR., *B.* 16, 2136). Man kocht acht Stunden lang, filtrirt dann und destillirt das Filtrat ab. Der Rückstand wird nochmals mit der Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol zehn bis zwölf Stunden lang gekocht. Den erhaltenen Ester verseift man durch mehrtägiges Stehenlassen mit ziemlich koncentrirter alkoholischer Kalilauge. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, säuert dann an und zieht nun die freie Säure mit Aether aus.

Flüssig. Zersetzt sich, beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und Acetyltrimethylen $CH_3.CO.C_3H_5$. — $Ag.C_6H_7O_3$. Warzen; ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Siehe oben die Säure. Man verdunstet die alkoholische Lösung des Esters, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 entwässert (PERKIN, *B.* 16, 2137). — Flüssig. Siedep.: 193—195°.

3. **Aethylidenacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht bei 12—24stündigem Stehen eines, unter starker Kühlung, mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches gleicher Moleküle Aldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 172). Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und das gefällte Oel destillirt. — Der Ester ist eine ätherartig und stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 210—212°. Spec. Gew. = 1,0225 bei 15°. Unlöslich in Wasser; mit rauchender Salzsäure mischbar. Wird von Kalilauge allmählich gelöst, unter Zersetzung. Bildet mit Brom ein öliges, nicht flüchtiges Additionsprodukt $C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$.

Trichloräthylidenacetessigsäureäthylester $C_8H_9Cl_3O_3 = CH_3.CO.C(CH.CCl_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Acetessigester, wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 175). — Dickflüssiges Oel. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3420 bei 15°.

4. **Pentinsäure** (Aethylsuccinylbernsteinsäure). *Bildung.* Beim Behandeln von einfach-gebromtem Aethylacetessigester mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 465) oder beim Erhitzen dieses Esters auf 100° (WEDEL, *A.* 219, 104). $C_8H_{13}BrO_3 = C_2H_5Br + C_6H_8O_3$.

Sehr feine, filzige Nadeln (aus heifsem Wasser); trimetrische Tafeln (bei langsamem Krystallisiren aus Wasser oder Aether). Schmelzp.: 126,5° (W.); 128° (D). Beträchtlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Ziemlich löslich in Chloroform. Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, unzersetzt in sehr feinen Nadeln. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Barytwasser oder mit konc. Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf 120—130°, in CO_2, C_2H_5Cl (und Succinylbernsteinsäure?). Beim Kochen der Säure mit Wasser und $CuCO_3$ wird Cu_2O abgeschieden. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt.

WEDEL verdoppelt die Formel der Pentinsäure und bezeichnet sie als Aethylsuccinylbernsteinsäure $C_{12}H_{16}O_6$.

Salze: WEDEL. — $Na_2.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Kleinkrystallinisch, zerfliefslich. — $K_2.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Kleinkrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Kleine Krystalle. — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_{12}H_{14}O_6 + 5H_2O$. Säulen. — $Mn.C_{12}H_{14}O_6 + 4H_2O$. Blassrosafarbene Krystalle.

Aethylester $C_{16}H_{24}O_6 = C_{12}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (WEDEL). — Flüssig.

Chlorid $C_5H_6O.Cl_2$ (?). Flüssig. Siedep.: 189—191° (DEMARÇAY). Wandelt sich allmählich in eine Säure um. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

4. Säuren $C_7H_{10}O_3$.

1. **Allylacetessigsäureäthylester** $C_9H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester (in Benzol gelöst) und Allyljodid (ZEIDLER, *A.* 187, 33). Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) Allylbromid (WOLFF, *A.* 201, 46).

Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,982 bei 20°/17,5°. Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Allylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_3H_5)$. Beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 150—160° erhält man Essigäther und Allylessigsäureäthylester $C_5H_7O_2.C_2H_5$. Natriumamalgam bildet α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

2. **Oxymesitencarbonsäure** $CH_3.C(OH):CH.C(CH_3):CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid $C_7H_8O_2$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Anhydrids der Oxymesitendicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$ auf 200—245° oder mit 2 Thln. Vitriolöl auf 160—170° (HANTZSCH, *A.* 222, 16). $C_8H_8O_4 = CO_2 + C_7H_8O_2$. — *Darstellung.* Man löst das Anhydrid $C_7H_8O_2$ in Barytwasser, unter gelindem Erwärmen, übersättigt sofort mit HCl und schüttelt mit Aether aus.

Dickes Oel. Geht schon beim Stehen über H_2SO_4 theilweise in das Anhydrid über. Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser, zerfallen aber in wässeriger Lösung sehr leicht in Carbonat und Mesityloxyd. $C_7H_{10}O_3 = CO_2 + C_6H_{10}O$.

$Ca(C_7H_9O_3)_2$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2$. Zäher Syrup, der im Vakuum, über H_2SO_4, langsam zu einer spröden Masse eintrocknet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid (Mesitenlakton) $C_7H_8O_2 = C_6H_8\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Siehe die Säure (HANTZSCH). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. des Anhydrides der Säure $C_8H_{10}O_5$ mit 2 Thln. H_2SO_4 auf 160—170°, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus.

Lange, glänzende Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 51,5°. Siedep.: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in CS_2. Geht mit Wasser in Berührung theilweise in Oxymesitencarbonsäure über. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser, viel schwerer durch ätzende oder kohlensaure Alkalien. Brom wirkt substituirend.

Bromderivat $C_7H_7BrO_2 = C_6H_7Br\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung des Anhydrids in CS_2 mit Brom (HANTZSCH, *A.* 222, 18). — Federartige Nädelchen (aus

verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

3. **Trimethylenacetessigsäure** (Acetotetramethylencarbonsäure) $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C\langle{}^{CO.CH_3}_{CO_2H}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Digeriren von Acetessigsäureester mit (2 Mol.) Natriumalkoholat und Trimethylenbromid (W. H. PERKIN JR., *B.* 16, 208, 1789). Die freie Säure erhält man durch fünf Minuten langes Kochen des Aethylesters mit einer koncentrirten Lösung von Natriumalkoholat.

Krystallinisch. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 unter Entwickelung von CO_2. Wird von alkoholischem Kali bei 160° nicht angegriffen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Acetyltetramethylen $CH_3.CO.C_4H_7$. — $Ag.C_7H_9O_3$.

Aethylester $C_9H_{14}O_2 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 223—225° (P.).

4. **Propylenacetessigsäure** (Acetylmethyltrimethylencarbonsäure) $CH_3.CO.CH(CO_2H)\langle{}^{CH.CH_3}_{CH_2}$. *Bildung.* Man erhitzt eine Lösung von 4,6 g Natrium in absolutem Alkohol mit 26 g Acetessigäther und 40 g Propylenbromid zwei Tage lang, im Rohr, auf 100°, giebt dann nochmals 4,6 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol hinzu und erhitzt wieder zwei Tage lang auf 100° (PERKIN, *B.* 17, 1443). Der gebildete Aethylester wird durch Fraktionniren gereinigt und durch alkoholisches Kali verseift.

Dickes Oel. Spaltet beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren leicht CO_2 ab. Beständig gegen Alkalien. — $Ag.\bar{A}$. Amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 210—215° bei 720 mm (PERKIN, *B.* 17, 1443).

5. **Hexinsäure.** *Bildung.* Durch Behandeln von Propylacetessigester erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 468).

Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Löst sich viel schwerer in H_2O, aber viel leichter in $CHCl_3$ als die niederen Homologen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und Valeriansäure.

Das **Chlorid** ist ein nicht unzersetzt siedendes Oel.

6. **Isohexinsäure.** *Bildung.* Aus Isopropylacetessigester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 469). — Grofse orthorhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Isovaleriansäure.

$Ba(C_7H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das **Chlorid** $C_6H_8O.Cl_2$ (?) ist flüssig und nicht destillirbar. Es bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, die bei 96° schmilzt.

5. Säuren $C_8H_{12}O_3$.

1. **Diallyloxalsäure** $OH.C(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Zink und Allyljodid (SAYTZEW, *A.* 185, 183; vgl. PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 344). Man erhitzt das Gemenge einige Zeit am Kühler, giefst dann Wasser hinzu, säuert das Gemisch mit H_2SO_4 an und destillirt (SCHATZKY, *Ж.* 17, 61).

Die freie Diallyloxalsäure krystallisirt in Nadeln. Sie schmilzt bei 48,5° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Molekulardrehungsvermögen = 69,7 (ber. = 64,6) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 454). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Verbindet sich direkt mit vier Atomen Brom zu Tetrabromdipropyloxalsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine kalte, wässerige Lösung von Diallyloxalsäure entsteht Dichlordipropyloxalsäure $C_8H_{14}Cl_2O_3$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Ameisensäure.

Salze: SCHATZKY. — $Li.C_8H_{11}O_3 + H_2O$. Dünne Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 23° 61,3 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 17,5° 8,51 Thle. wasserfreies Salz. — $Na.C_8H_{11}O_3 + 2H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Mg(C_8H_{11}O_3)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 23,3 Thle. und bei 22° 24,1 Thle. Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $Ca(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22,5° 5,64 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 14,9 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17° 7,51 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 16,78 Thle. Salz. — $Zn(C_8H_{11}O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,28 Thle. wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. Aus sehr verdünnten Lösungen des Ammoniaksalzes scheidet sich, auf Zusatz von $ZnSO_4$, das Zinksalz wasserfrei ab. 100 Thle. der

Lösung desselben in Alkohol (von 90%) lösen bei 20° 0,43 Thle. dieses wasserfreien Salzes. — $Cd(C_8H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 25° 16,73 Thle wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 21° 21,12 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. Schmilzt bei 93—94°. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 21° 3,56 Thle. und bei 23° 3,67 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 10,54 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_8H_{11}O_3)_2$. Schmutziggrüne, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 21° 1,59 Thle. und bei 23,5° 2,21 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 12,05 Thle. wasserfreies Salz.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. Siedep.: 213,6° (kor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0°; = 0,9718 bei 18°/0° (SAYTZEW, *A.* 185, 185). Giebt mit PCl_3 keinen Ester der Reihe $C_nH_{2n-6}O_2$.

Methyläthersäure $C_9H_{14}O_3 = CH_3O.C(C_3H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Diallyloxalsäureester, Natrium und CH_3J (SCHATZKY, *Ж.* 17, 84). — Bei der Oxydation der Methyläthersäure mit Salpetersäure entsteht Methoxycarballylsäure $C_7H_{10}O_7$.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 217—219° (SCHATZKY).

2. **β-Methylallylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3,C_3H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methylacetessigsäureäthylester, Natriumalkoholat und Allyljodid oder aus Allylacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid (JAMES, *A.* 226, 207). — Flüssig. Siedep.: 210°.

3. **Heptinsäure.** *Bildung.* Aus Isobutylacetessigsäureäthylester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 472).

Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°. Wird von Kali in Ameisensäure und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. — $Ba(C_8H_{11}O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

4. **Isobutylidenacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH.C_3H_7).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{16}O_3 = C_8H_{11}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Sättigen eines abgekühlten Gemisches von Isobutyraldehyd und Acetessigester mit Salzsäuregas (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 174).

Flüssig. Siedep.: 219—222°. Riecht pfefferminzartig.

6. Isoamylidenacetessigsäure $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CH.C(CH.C_4H_9).CO_2H$.

Aethylester $C_{11}H_{18}O_3 = C_9H_{13}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd, Acetessigester und HCl (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 174). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237—241°. Spec. Gew. = 0,9612 bei 15°.

7. Oxycamphinsäure $C_{10}H_{16}O_3$.

Bildung. Bei der Oxydation der Camphinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Camphersäure oxydirt. Die Metallsalze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

8. Rangiformsäure $C_{11}H_{18}O_3$.

Vorkommen. Neben Atronorsäure in der Flechte Cladonia rangiformis Schaer (PATERNÒ, *G.* 12, 259). — *Darstellung.* Man extrahirt die getrocknete Flechte mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und kocht den Rückstand mit Alkohol, der Rangiformsäure aufnimmt. — Undeutliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104 bis 106°. — $Ag.C_{11}H_{17}O_3$. Flockiger Niederschlag.

9. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$.

Vorkommen. Im isländischen Moose (Cetraria islandica), neben Cetrarsäure (SCHNEDERMANN, KNOP, *A.* 55, 150). Im Fliegenschwamm (Agaricus muscarius?) (BOLLEY, *A.* 86, 50). — *Darstellung.* Man kocht isländisches Moos 1/4 Stunde lang mit Weingeist und etwas Potasche und fällt den Auszug mit Salzsäure und dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser. Den Niederschlag kocht man mit Petroleum oder mit Weingeist (spec. Gew. = 0,92 — 0,93) aus, wodurch wesentlich Lichenstearinsäure in Lösung geht.

Kleine, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Grauweißer Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. — $Pb(C_{14}H_{23}O_3)_2$. Flockiger Niederschlag, wird bei 100° halbflüssig. — $Ag.C_{14}H_{23}O_3$. Grauweißer Niederschlag.

10. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$.

Bildung. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid $C_{18}H_{34}Br_2O_3$ oder Monobromricinolsäure mit alkoholischem Kali (ULRICH, *Z.* 1867, 547).

Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln oder Warzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 51°. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Verhält sich gegen koncentrirte Salpetersäure wie Ricinolsäure (liefert Azelaïnsäure u. s. w.). Geht beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100° in Ricinstearoxylsäure $C_{18}H_{32}O_4$ über.

$Ba(C_{18}H_{31}O_3)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Schmilzt bei 135°. — $Ag.C_{18}H_{31}O_3$. Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.

Durch Zersetzen von zweifach gebromten alkylirten Acetessigestern [z. B. $CH_2Br.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$], resp. der beim Behandeln von alkylirten Acetessigestern mit Brom entstehenden, zweifach-gebromten Ketone [z. B. $CH_2Br.CO.CHBr(CH_3)$] durch alkoholisches Kali erhielt DEMARÇAY (*A. ch.* [5] 20, 448) eine Reihe von krystallisirten Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$, welche alle Hydrate bilden von der Formel $3C_nH_{2n-4}O_3 + H_2O$. $CH_2Br.CO.CHBr.CH_3 + 2H_2O = C_4H_4O_3 + 2HBr + H_4$. Der gleichzeitig auftretende Wasserstoff wird zur Rückwärtssubstitution von gebromtem Acetessigester verbraucht. Man verfährt bei der Darstellung dieser Säuren wie bei der von Tetrinsäure (S. 556).

Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$. Sie sieden nicht unzersetzt. Mit Eisenchlorid geben sie keine Färbung. Sie nehmen direkt Brom auf und werden durch Reduktion leicht in Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (oder $C_nH_{2n-2}O_4$ s. S. 553) übergeführt. Mit PCl_5 erzeugen sie Chloride $C_nH_{2n-5}Cl_3O$ ($3C_nH_{2n-4}O + H_2O + 7PCl_5 = 3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 7POCl_3 + 5HCl$), welche mit Alkohol die Ester $C_nH_{2n-5}O(OC_2H_5)_3$ und mit NH_3 die Amide $C_{2n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5$[$3C_nH_{2n-5}Cl_3O + 5NH_3 + 2H_2O = C_{3n}H_{6n-15}O_5(NH_2)_5 + 9HCl$] liefern. Dieselben Amide entstehen auch beim Behandeln der Ester mit NH_3. Durch aufeinander folgendes Behandeln der Chloride mit Alkohol und NH_3 erhält man die Aminsäureester $C_nH_{2n-5}O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Die Säuren $3C_nH_{2n-4}O_3.H_2O$ reagiren stark sauer. Ihre Salze entspechen der Formel $Me_2O.3MeC_nH_{2n-5}O_3$.

Die Formeln DEMARÇAY's entbehren aller Wahrscheinlichkeit. Vermuthlich kommt diesen Säuren die Formel $C_nH_{2n-4}O_4$ zu. Hiermit stimmen auch DEMARÇAY's Analysen überein, sowohl der Säuren, als auch ihrer Salze. Oxytetrinsäure z. B. ist dann $C_5H_6O_4$ (statt $C_4H_4O_3 + {}^1/_3H_2O$) und die Salze dieser Säure sind $Me_2.C_5H_4O_4$ [statt $Me_5(C_4H_3O_3)_3O$] u. s. w. Die Entstehung der Säuren lässt sich dann auch sehr einfach erklären. $C_nH_{2n-2}O_3 + 4Br + H_2O = C_nH_{2n-4}O_4 + 4HBr$.

1. Oxytetrinsäure $3C_4H_4O_3.H_2O$ oder $C_5H_6O_4$ (?).

Bildung. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Methylacetessigsäureäthylester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). $C_5H_8O_3 + 4Br + H_2O = C_5H_6O_4 + 4HBr$.

Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 203—204°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Aeufserst löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; von NHO_3 zu Oxalsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Wasserstoff.

$(NH_4)_2O.3(NH_4.C_4H_3O_3) = (NH_4)_2.C_5H_4O_4$ (?) Grofse Prismen. — $Na_2O.3(Na.C_4H_3O_3)$. Lange Nadeln. — $K_2O.3KC_4H_3O_3$. Krystallinisch, zerfliefslich. — $2CaO.3Ca(C_4H_3O_3)_2$. Ziemlich wenig löslich in Wasser. — $2BaO.3Ba(C_4H_3O_3)_2$. Krystallpulver, wenig löslich. — $2PbO.3Pb(C_4H_3O_3)_2$. Gelatinöser Niederschlag, der rasch krystallinisch wird. — $2CuO.3Cu(C_4H_3O_3)_2$. Blaugrüne, kleine Krystalle. — $Ag_2O.3Ag.C_4H_3O_3$. Weifses Krystallpulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_4H_3O_4(C_2H_5)_3 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol (D.). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 225°.

Chlorid $C_4H_3OCl_3$. Flüssig. Wird von Wasser in HCl und Oxytetrinsäure zerlegt.

Amid $C_{12}H_9O_5(NH_2)_5 = C_5H_8N_2O_2$?. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters oder des Chlorids mit wässerigem Ammoniak. $3C_4H_3O(OC_2H_5)_3 + 5NH_3 + 2H_2O = C_{12}H_9O_5(NH_2)_5 + 9C_2H_6O$. — Blättchen. Schmelzp.: 177—177,5°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Aether.

Aminsäureester $C_8H_{15}NO_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2$ oder $C_7H_{11}NO_3$?. *Darstellung.* Man giefst das Chlorid $C_4H_3Cl_3O$ in viel Alkohol, unter Abkühlen, und fügt sofort wässeriges Ammoniak hinzu (DEMARÇAY). $C_4H_3Cl_3O + 2C_2H_6O + NH_3 = C_4H_3O(NH_2)(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 68—69°. Entwickelt, bei längerem Kochen mit Wasser, Ammoniak, vielleicht unter Bildung von $C_4H_3O(OC_2H_5)_2(OH)$.

2. Oxypentinsäure $3C_5H_6O_3.H_2O = C_6H_8O_4$ (?).

Bildung. Durch auf einander folgendes Behandeln von Aethylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485). — Aehnelt der Oxytetrinsäure. Schmelzp.: 193°. Siedet nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$.

$2BaO.3Ba(C_5H_5O_3)_2$. Amorph; wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_5H_5O(OC_2H_5)_3$.

Chlorid $C_5H_5OCl_3$. Flüssig. Wird von Wasser wenig angegriffen. Liefert mit Alkohol den Aethylester und mit NH_3 das **Amid** $C_{15}H_{15}O_5(NH_2)_5$ — Blättchen. Schmelzp.: 203—204° (DEMARÇAY).

Aminsäureester $C_9H_{17}NO_3 = C_5H_5O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol und NH_3 (DEMARÇAY). — Lange, glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 77—77,5°. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser den Ester $C_5H_5O(OH)(OC_2H_5)_2$. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht löslich in Aether.

3. Oxyhexinsäuren $3C_6H_8O_2.H_2O = C_7H_{10}O_4$ (?).

1. **Normale.** *Bildung.* Durch Behandeln von Propylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 489). — Sehr kleine Blättchen. Schmelzp.: 173°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in $CHCl_3$.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_5$. Schmilzt unter Zersetzung bei 214—215° (D.).

Aminsäureester $C_{10}H_{19}NO_3 = C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (D.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Isooxyhexinsäure** $3C_6H_8O_2.H_2O$ oder $C_7H_{10}O_4$. *Bildung.* Aus Isopropylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 491). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$.

Amid $C_{18}H_{21}O_5(NH_2)_5$. Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (D.).

Aminsäureester $C_6H_7O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.: 94—95°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (D.).

4. Oxyheptinsäure $3C_7H_{10}O_2.H_2O. = C_8H_{12}O_4$ (?).

Bildung. Aus Isobutylacetessigester, Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 185°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

Amid $C_{21}H_{27}O_5(NH_2)_5$. Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 250 bis 252° (D.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Aminsäureester $C_7H_9O(NH_2)(OC_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87°. Kaum löslich in kaltem Wasser.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Säuren $C_5H_4O_3$.

1. **Brenzschleimsäure** (Pyroschleimsäure) $\overset{\quad\overline{\quad O \quad}}{\begin{matrix} CH & C.CO_2H \\ \vdots & \vdots \\ CH & CH \end{matrix}}$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure (HOUTON, *A. ch.* [2] 9, 365), der Dehydroschleimsäure $[C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3]$ (HEINZELMANN, *A.* 193, 184) (Darstellung von Brenzschleimsäure) oder der Isozuckersäure $C_6H_{10}O_8$ (TIEMANN, *B.* 17, 249). Durch Behandeln von Furfurol mit Silberoxyd (SCHWANERT, *A.* 116, 257) oder mit alkoholischem Kali (ULRICH, *J.* 1860, 269). — *Darstellung.* Man übergiefst je 25 g Furfurol mit dem gleichen Volumen alkoholischer Kalilösung. Ist die Kalilösung zu stark, so ist die Einwirkung eine zu heftige; schwache Kalilösung wirkt sehr langsam ein. Nach einigen Stunden schüttelt man das Produkt wiederholt mit Aether (um den Furfuralkohol zu entfernen) und zerlegt das ausgeschiedene brenzschleimsaure Kalium mit Salzsäure. Die meiste Brenzschleimsäure wird gefällt; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether (LIMPRICHT, *A.* 165, 279).

Lange Blätter; Schmelzp.: 132,6—134,3° (kor.) (SCHWANERT, *A.* 116, 261); 132,5 bis 133° (kor.) (HILL, *Am.* 3, 38). Molekularbrechungsvermögen = 41,44 (ber. = 39,2) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 461). Sublimirt schon bei 100° in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in 28 Thln. Wasser von 15° (HOUTON), in 4 Thln. kochendem Wasser (TROMMSDORFF, *Gm.* 5, 474). Giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag

(LIMPRICHT). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in CO_2 und Tetrol C_4H_4O. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen trockenen Broms. Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässerige Brenzschleimsäurelösung, in der Kälte, entsteht $C_4H_4O_3$ (Fumarsäurealdehyd?) $= C_5H_4O_3 + 4Br + 2H_2O - 4HBr - CO_2$. Dampft man aber die Lösung ein, so wird Fumarsäure $C_4H_4O_4$ gebildet (LIMPRICHT). Mit überschüssigem Brom erhält man Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3 = C_5H_4O_3 + 8Br + 2H_2O - CO_2 - 6HBr$. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 285. — $Na.C_5H_3O_3$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Schuppen gefällt. — $K.C_5H_3O_3$. Schuppen. — $Ca(C_5H_3O_3)_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_5H_3O_3)_2$. Sehr kleine Krystalle, löslich in Wasser und Weingeist (SCHWANERT). — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_5H_3O_3)_2 + 3H_2O$. Kleine grüne Krystalle, in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. — $Ag.C_5H_3O_3$. Blättchen.

Aethylester $C_7H_8O_3 = C_5H_3O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure, dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols und HCl (MALAGUTI, *A.* 25, 276; vergl. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1840).

Blätter; Schmelzp.: 34°; Siedep.: 208—210° bei 756 mm (M.); Siedep.: 195° (i. D.) bei 766 mm. (HILL). Unlöslich in Wasser. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Versetzt man den Aethylester mit 2 Atomen Brom, so entsteht das Dibromid $C_7H_8O_3.Br_2$, neben dem Tetrabromid $C_7H_8O_3.Br_4$, indem ein Theil des Aethylesters frei bleibt.

Additionsprodukte der Schleimsäure. **Aethylester des Tetrachlorids** $C_7H_8Cl_4O_3 = \frac{CHCl.CCl.CO_2C_2H_5}{CHCl.CHCl>O}$. Oel; Spec. Gew. = 1,496 bei 19,5°; nicht flüchtig (MALAGUTI, *l. c.* und *A.* 32, 41).

Tetrabromid $C_5H_4O_3.Br_4 = \frac{CHBr.CBr-CO_2H}{CHBr.CHBr>O}$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure und trockenem Brom (TÖNNIES, *B.* 11, 1086). — Krystalle (aus Ligroïn oder wasserfreiem Aether). Schmilzt bei 159—160° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heifsem heftig zersetzt unter Einwickelung von CO_2 und HBr. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Chloroform und Ligroïn. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäure. Verdünnte Chromsäurelösung oxydirt zu Dibrombernsteinsäure, CO_2 und HBr. Alkoholisches Kali spaltet in Dibrombrenzschleimsäure und HBr.

Aethylester $C_7H_8Br_4O_8 = C_5H_3Br_4O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und trockenem Brom (TÖNNIES). — Krystalle; schmilzt bei 46—48° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Reduktionsmittel erzeugen Brenzschleimsäureester.

Brenzschleimsäurechlorid $C_5H_3O_2.Cl$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäure und PCl_5 (LIÈS-BODART, *A.* 100, 327). — Siedep.: 170°.

Brombrenzschleimsäuren $C_5H_3BrO_3 = \frac{CH:C-CO_2H}{CBr.CBr>O}$ (?). 1. β-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Dibrombrenzschleimsäure, in ammoniakalischer Lösung, mit Zinkstaub (HILL, SANGER, *B.* 17, 1763).

Feine verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Liefert beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Bromfumarsäure.

2. δ-Säure $\frac{CH:C.CO_2H}{CH:CBr>O}$. *Bildung.* Pyroschleimsäureäthylester nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Behandelt man das Produkt mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht Brombrenzschleimsäure (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 842, 1840), neben Pyroschleimsäure und Dibrompyroschleimsäure (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 174). — *Darstellung.* Man giefst (mehr als zwei Atome) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Pyroschleimsäure in 3 Thln. Eisessig (HILL, *B.* 16, 1130).

Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° (SCH., T.); 183—184° (H.); 185—186° (C., O.). Vertheilt man die Säure in viel Wasser und leitet bromhaltige Luft durch das Gemisch, so entsteht fast nur Fumarsäure. $C_5H_3BrO_3 + Br_4 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + 5HBr + CO_2$. Tröpfelt man aber Brom in das Gemisch von Brompyroschleimsäure und Wasser, so resultiren: Fumarsäure, Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure und Dibromfurfurantetrabromid $C_4H_2Br_6O$ (HILL).

Salze: CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 173. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Dibrombrenzschleimsäuren $C_5H_2Br_2O_3$. Aus Brenzschleimsäuretetrabromid und alkoholischem Kali (TÖNNIES, *B.* 11, 1088) entstehen zwei Dibrombrenzschleimsäuren, die

man durch Darstellung der Calciumsalze trennt (HILL, SANGER, *B.* 17, 1759). Das Salz der α-Säure ist in Wasser viel leichter löslich als das der β-Säure.

1. α-($\beta\gamma$-)Säure $\begin{matrix} CBr:C.CO_2H \\ CBr:CH>O \end{matrix}$. Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 191 bis 192° (CANZONERI, OLIVERI, *G.* 14, 177). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser, sehr schwer in CS_2 und Ligroïn. Löst sich in Benzol leichter als Monobrompyroschleimsäure (Mono- und Dibrompyroschleimsäure können auch durch Darstellung der Baryumsalze getrennt werden). Sublimirbar. Sehr beständig: Chromsäurelösung ist ohne Wirkung; rauchende Salpetersäure wirkt langsam ein. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen Mucobromsäure und Dibrommaleïnsäure. Wird durch Zinkstaub + NH_3 zu β-Brombrenzschleimsäure reducirt. Mit Bromwasser entstehen Mucobromsäurealdehyd $C_4H_2Br_2O_2$ (TÖNNIES) und Tetrabromfuran.

$Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, prismatische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem (CANZONERI, OLIVERI). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag (C., O.).

2. β($\beta\delta$-)Säure $\begin{matrix} CBr:C—CO_2H \\ CH:CBr>O \end{matrix}$. *Darstellung.* Man vermischt Brenzschleimsäure mit etwas mehr als 2 Mol. Brom, erwärmt, bis aller Bromwasserstoff entfernt ist, schüttelt hierauf mit heifsem Wasser und bindet die gebildete Dibrombrenzschleimsäure an Kalk (HILL, SANGER, *B.* 17, 1760).

Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroïn und CS_2, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder $CHCl_3$. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter HNO_3, Bromfumarsäure und mit Bromwasser Brommaleïnsäuredibromid $C_4HBr_3O_2$. Liefert mit Zinkstaub und Ammoniak β-Brombrenzschleimsäure.

Brommaleïnsäurebromid $C_4HBr_3O_2 = C_2HBr.(COBr)_2$ (?). *Bildung.* Bei raschem Eintragen von (2 Mol.) Brom in, mit Wasser angerührte, β-Dibrombrenzschleimsäure (HILL, SANGER, *B.* 17, 1761). $C_5H_2Br_2O_3 + Br_4 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr$.

Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und CS_2, etwas schwerer in kaltem Ligroïn. Wird von warmem Wasser langsam zersetzt. Mit Kalilauge entsteht Brommaleïnsäure.

Tribrombrenzschleimsäure $C_5HBr_3O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Bromids der δ-Brombrenzschleimsäure mit alkoholischem Kali (HILL, SANGER, *B.* 17, 1763).

Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 218—219°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in Benzol und $CHCl_3$, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure entsteht Dibrommaleïnsäure. Liefert mit wässerigem Brom Tetrabromfuran C_4Br_4O.

Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ mit Salpeterschwefelsäure (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 51). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde ein Gemisch von 1 Thl. Dehydroschleimsäure, 10 Thln. Salpetersäurehydrat und 1 Thl. Vitriolöl. Sobald die heftige Reaktion beginnt, entfernt man das Feuer und dampft schliefslich im Wasserbade ein. Man löst den Rückstand in Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt die nun zurückbleibende Nitrosäure aus Wasser um.

Hellgelbe, rektanguläre Tafeln (aus Wasser); koncentrisch angeordnete Prismen (aus Salpetersäure). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in CO_2 und Bernsteinsäure. $C_5H_3(NO_2)O_3 + 4H + H_2O = C_4H_6O_4 + CO_2 + NH_3$.

$Ca(C_5H_2NO_5)_2$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Hellgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure. — Das Silbersalz ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, der leicht metallisches Silber abscheidet.

Aethylester $C_7H_7NO_5 = C_5H_2(NO_2)O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (KLINKHARDT). — Seideglänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Isobrenzschleimsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben gewöhnlicher Brenzschleimsäure, beim Destilliren von Schleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 256). — *Darstellung.* Man schüttelt die rohe Säure mit wenig Wasser, oder man digerirt sie mit $BaCO_3$ und schüttelt mit Aether, welcher die Isosäure aufnimmt, weil diese kohlensauren Salze nur langsam zersetzt. Die Säure wird durch Sublimation gereinigt.

Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 82°. Verflüchtigt sich schon unter 100°. In Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung. Mit Brom entstehen Mucobromsäure und in Wasser unlösliche Krystall-

blättchen. — $Pb(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

3. β-**Brenzschleimsäure.** *Bildung.* Aus Fucusol $C_5H_4O_2$ und Silberoxyd bei 100° (STENHOUSE, *J.* 1871, 594). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.: 130°.

$AgC_5H_3O_3$. Lange, flache Nadeln, mäfsig löslich in kochendem Wasser.

4. **Pyromekonsäure.** *Bildung.* Bei der Destillation von Mekonsäure (ROBIQUET, *A.* 5, 102). $C_7H_4O_7 = 2CO_2 + C_5H_4O_3$. Die überdestillirte Säure enthält etwas Komensäure $C_6H_4O_5$ beigemengt (OST, *J. pr.* [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLÉE, *A.* 188, 31).

Lange vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117° (OST); Siedep.: 227—228° (i. D.) (I.). In heifsem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leichter in $CHCl_3$. Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei 100°. Färbt Lackmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen CO_2 und Ameisensäure. Liefert mit Brom erst Brompyromekonsäure und dann eine Säure $C_4H_3BrO_3$ (OST). Mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosoderivat. Salpetersäure erzeugt Nitropyromekonsänre. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2087). — Die Salze sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei 100°. Die sauren Salze geben an Aether grofse Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST). — Es gelingt nicht, einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLÉE). — Die Verbindungen der Pyromekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile (OST).

Salze: BROWN, *A.* 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen an der Luft das meiste Ammoniak (O.). — $Na.C_5H_3O_3 + C_5H_4O_3$ (O.). — $K.C_5H_3O_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLÉE). — $Mg(C_5H_3O_3)_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus dem NH_3-Salz und Calciumacetat. — Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei 15,5°, etwas leichter in kochendem Alkohol. — $Ca(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *Bildung.* Beim Neutralisiren einer warmen wässerigen Lösung von Pyromekonsäure mit $CaCO_3$. — Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (IHLÉE). — $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. Wasser; hält $3H_2O$ (OST). — $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$. *Darstellung* wie das analoge Ca-Salz. Leichter löslich als dieses in Wasser. — $Pb(C_5H_3O_3)_2$. Krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Fe(C_5H_3O_3)_3$. *Bildung.* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). — Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser (STENHOUSE, *A.* 49, 18). — $Cu(C_5H_3O_3)_2$. Grüne Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE).

$C_5H_4O_3.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. — $(C_5H_4O_3)_2.H_2SO_4$. Prismen. — $C_5H_4O_3.H_2SO_4$. Nadeln.

Acetylpyromekonsäure $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyromekonsäure mit Acetylchlorid (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 91°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Brompyromekonsäure $C_5H_3BrO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, *A.* 84, 41).

Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt sich bei der Destillation. — $Pb(C_5H_2BrO_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Jodpyromekonsäure $C_5H_3JO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorjod oder Bromjod auf eine kalte, wässerige Pyromekonsäurelösung (BROWN, *A.* 92, 321). Durch überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon $C_5H_4JO_3$ gehalten).

Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Nicht flüchtig.

$Ba(C_5H_2JO_3)_2 + H_2O$. Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. — $Pb(C_5H_2JO_3)_2$. Amorpher Niederschlag.

Nitropyromekonsäure $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$. *Bildung.* Eine Lösung von 2 Thln. Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird, unter Abkühlen, mit 1—1½ Thln. Salpetersäurehydrat versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (OST, *J. pr.* [2] 29, 190).

Kleine, hellgelbe Prismen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem

Alkohol; unlöslich in Aether, C_6H_6, Chloroform. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Na.C_5H_2NO_5$. Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt beim Erhitzen sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte rasch zerstört. — $Ag.\bar{A}$. Orangegelbe Krystallwärzchen, unlöslich in kaltem Wasser.

Nitrosodipyromekonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)O_3.C_5H_4O_3$. *Darstellung.* In absoluten Aether wird, unter Akühlung, sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine kleine Menge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschüttelt und der Aether klar abgegossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet man salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets Nitropyromekonsäure beigemengt (Ost).

Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst sich unter Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampft man die wässerige Lösung ab, so hinterbleibt eine Verbindung der Oxypyromekazonsäure. Wandelt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in eine isomere Verbindung $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$ um, die aus heifsem Wasser in haarfeinen, farblosen Nädelchen krystallisirt. Diese Verbindung wird bei 100° wasserfrei. Sie löst sich schwer in heifsem Wasser Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle, schmutzige Färbung. Scheidet aus Silberlösung sofort Silber ab. Aus der Verbindung, die ziemlich beständig ist, lässt sich keine Pyromekonsäure abspalten (Ost, *J. pr.* [2] 27, 272).

Oxypyromekazonsäure $C_5H_5NO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosodipyromekonsäure mit Wasser entweichen CO_2, HNO_2, HCN u. s. w., und es hinterbleibt die Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Leichter erhält man letztere durch Behandeln von Nitrosopyromekonsäure mit schwefliger Säure (Ost). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in Aether, in welchem Pyromekonsäure suspendirt ist, filtrirt den gelben Niederschlag ab, vertheilt ihn in Wasser und leitet, unter Abkühlen, SO_2 ein. Hierbei bleibt Nitropyromekonsäure ungelöst, während aus der Lösung, nach zweitägigem Stehen, die Doppelverbindung auskrystallisirt.

Die Verbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ krystallisirt aus Wasser in spitzwinkeligen, monoklinen Tafeln. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; ziemlich beständig. Zerfällt beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Chloroform in ihre Komponenten.

Die freie Oxypyromekazonsäure gewinnt man durch Kochen der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$ mit Chloroform. Sie krystallisirt aus Wasser meist mit $1H_2O$ in Nadeln, häufig auch wasserfrei in kurzen dicken Prismen, selten in voluminösen Nadeln mit $2H_2O$. Leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Einbasische Säure; durch überschüssige Alkalien oder Basen tritt rasch Zersetzung und Bildung blauer, sehr unbeständiger Niederschläge ein. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine intensive, schmutzig-violette Färbung. Die freie Säure reducirt Silberlösung. Sie verbindet sich mit Pyromekonsäure zu der Doppelverbindung $C_5H_5NO_4.C_5H_4O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure in Pyromekazonsäure übergeführt.

$Na.C_5H_4NO_4 + C_5H_5NO_4$. Feine Nädelchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_5H_4NO_4 + C_5H_5NO_4$. — $Ca(C_5H_4NO_4)_2$. Amorpher Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. — $Tl(C_{10}H_9N_2O_8)$. Schwer lösliche Nadeln. — $C_5H_5NO_4.HCl$. Harte Krusten, die von Wasser sofort in ihre Komponenten zerlegt werden.

Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_3NO(HO)_2$. *Bildung.* Bei achttägiger Behandlung von Oxypyromekazonsäure mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (Ost, *J. pr.* [2] 19, 203) oder besser mit HJ; entsteht auch in kleiner Menge bei der Reduktion von Nitropyromekonsäure (Ost, *J. pr.* [2] 23, 441). Beim Erhitzen von Oxykomensäure mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak oberhalb 150° (Ost, *J. pr.* [2] 27, 265). $C_6H_4O_6 + NH_3 = C_5H_5NO_3 + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Oxypyromekazonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) in mäfsigem Ueberschuss, entfernt das Jod durch Destillation mit Wasser, verdampft die hinterbliebene Lösung und behandelt den Rückstand mit Ammoniumacetat. Die ausgefällte Pyromekazonsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (Ost, J. *pr.* [2] 27, 258).

Schwach röthliche, rhombische Täfelchen mit charakteristischer Streifung parallel der längeren Achse. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Reagirt sauer; reducirt Silberlösung; giebt mit Eisenchlorid eine intensiv indigoblaue Färbung. Kräftige Säure. Sehr beständig in Gegenwart von Säuren; sehr unbeständig in Gegenwart von Alkalien. Giebt mit $BaCl_2$ und etwas NH_3 einen ziemlich farblosen Niederschlag, der an der Luft rasch eine kornblumenblaue Färbung annimmt. Liefert mit HNO_3 in Gegenwart von Aether: Pyromekazon $C_5H_3NO_3$ und in Gegenwart von Eisessig: Nitropyromekazon. — $C_5H_5NO_3.HCl + H_2O$. Kleine Nadeln; scheidet mit Wasser sofort freie Pyromekazonsäure aus.

Diacetylderivat $C_9H_9NO_5 = C_5H_3NO_3(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Pyromekazonsäure

und Essigsäureanhydrid bei 150—200° (OST, *J. pr.* [2] 27, 259). — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 153—155°. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird beim Abdampfen mit HCl leicht verseift.

Brompyromekazonsäure $C_5H_4BrNO_3$. *Bildung.* Man übergiefst Pyromekazonsäure mit Wasser und tröpfelt, unter Abkühlen, Brom hinzu (OST, *J. pr.* [2] 27, 259).

Krystallinische Masse. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, wenig löslich in heifsem Wasser. Löst sich leicht in koncentrirter Salzsäure, dabei ein in Nadeln krystallisirendes Hydrochlorid liefernd, das beim Uebergiefsen mit Wasser oder bei 100° die Säure verliert.

Nitropyromekazonsäure $C_5H_4N_2O_5 = C_5H_2(NO_2)NO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitropyromekazon mit Wasser oder leichter durch Behandeln dieses Körpers mit wässeriger, schwefliger Säure (OST, *J. pr.* [2] 27, 263).

Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Reagirt stark sauer. — $Na.C_5H_3N_2O_5$. Gelbe Nadeln.

Amidopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = C_5H_3(NH_2)O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (OST, *J. pr.* [2] 19, 193).

Lange Nadeln (aus Wasser), leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Reagirt neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in grün und schliefslich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht keine blaue Fällung wie bei Pyromekazonsäure.

$C_5H_7NO_4.HCl + H_2O$. Grofse rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser nicht zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

Pyromekazon $C_5H_3NO_3 = C_5H_3NO.O_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln, unter Abkühlen, von (1 Thl.) Salpetersäurehydrat in ein Gemenge von (1 Thl.) Pyromekazonsäure und absolutem Aether (OST, *J. pr.* [2] 27, 260). Man lässt einige Stunden stehen filtrirt den rothen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Aether.

Ziegelroth. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt aus Holzgeist oder Weingeist in farblosen Nädelchen, dabei die Verbindungen $C_5H_3NO_3.CH_4O$, resp. $C_5H_3NO_3.C_2H_6O$ liefernd, welche beim Erhitzen rasch den Alkohol verlieren. Pyromekazon giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Verpufft schwach beim Erhitzen. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser. Giebt mit $BaCl_2$ und NH_3, an der Luft, einen karminrothen Niederschlag. Wird durch Reduktionsmittel, schon durch kalte, schweflige Säure, leicht in Pyromekazonsäure zurück verwandelt. Die wässerige Lösung bringt auf der Haut, nach kurzer Zeit, einen intensiven schmutzig violetten Fleck hervor.

Nitropyromekazon $C_5H_2N_2O_5 + H_2O = C_5H_2(NO_2)NO.O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Salpetersäurehydrat (verdünnt mit etwas Eisessig) in ein gut gekühltes Gemisch von (1 Thl.) Pyromekazonsäure und (10 Thln.) Eisessig (OST, *J. pr.* [2] 27, 262). Die Lösung bleibt einige Zeit stehen, dann krystallisirt Nitropyromekazon aus.

Prismen. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen mit Alkohol. Leicht löslich in Wasser, die Lösung entwickelt beim Erwärmen CO_2 und hält Nitropyromekazonsäure. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird durch SO_2 zu Nitropyromekazonsäure reducirt.

Pyromekazonhydrat (?) $C_5H_5NO_4$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer kalten, wässerigen Lösung von Pyromekazon (OST, *J. pr.* [2] 27, 264). — Kleine, glänzende Oktaëder. Schwer löslich in Wasser. Leicht zersetzbar.

2. Carbacetessigsäure $C_6H_6O_3$.

Aethylester $C_8H_{10}O_3 = C_6H_5O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigäther, CO_2, Alkohol und Aceton, bei vierwöchentlichem Stehen von, mit Salzsäuregas bei — 6° gesättigtem, Acetessigsäureester (DUISBERG, *A.* 213, 177). $2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_6H_5O_3.C_2H_5 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Der Aethylester ist eine dickliche Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei 290—295° siedet; spec. Gew. = 1,136 bei 27°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

3. Säuren $C_7H_8O_3$.

1. **Uvinsäure** (Pyrotritarsäure, Dimethylfurfurancarbonsäure) $CH_3.\overset{CH.C.CO_2H}{\ddot{C}.O.\ddot{C}}.CH_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Weinsäure, namentlich wenn dieselbe schnell geleitet wird, neben Brenztraubensäure (WISLICENUS, STADNICKI, *A.* 146, 306). Bei sechsstündigem Kochen von (5 Thln.) Brenztraubensäure mit einer zur Sättigung ungenügenden Menge Barytwasser (3 Thle. krystallisirtes Barythydrat) (BÖTTINGER, *A.* 172, 241). Beim Erkalten krystallisirt die meiste Uvinsäure aus. Mehr Uvinsäure entsteht beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Carbopyrotritarsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure (HARROW). $C_8H_8O_5 = CO_2 + C_7H_8O_3$. Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diacetbernsteinsäureester

mit verdünnter Schwefelsäure (HARROW, *A.* 201, 145). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_2H_5(OH) + C_7H_7O_3.C_2H_5 + CO_2$. Der Aethylester entsteht bei kurzem Erwärmen von Acetonacetessigester mit rauchender Salzsäure (PAAL, *B.* 17, 2765). $C_7H_9O_4.C_2H_5 = C_7H_7O_3.C_2H_5 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Brenztraubensäure mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid drei Stunden lang auf 140°, gieſst das Produkt in Wasser und kocht die Flüssigkeit so lange mit Soda, bis alles Oel verschwunden ist. Auf Zusatz von H_2SO_4 wird jetzt Uvinsäure gefällt (BÖTTINGER, *B.* 13, 1969).

Krystallisirt aus heiſsem Wasser in Nadeln, aus Aether in kurzen dicken Säulen. Schmelzp.: 135° (HARROW). Mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Thln. siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure, von verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Oxalsäure oxydirt. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali nicht verändert (BÖTTINGER, *A.* 208, 127). Wird von Acetylchlorid bei 140° oder von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. PCl_5 giebt ein Chlorid, das mit Wasser in HCl und Uvinsäure zerfällt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 160° Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. Erwärmt man etwas Pyrotritarsäure mit zwei Tropfen rauchender Salpetersäure und fügt dann sechs Tropfen koncentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht eine kirschrothe Färbung (HARROW). Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Brom: BÖTTINGER, *B.* 17, 317.

Salze: BÖTTINGER, *A.* 172, 243. — $Na.C_7H_7O_3 + 2H_2O$ (H.). — $Ca(C_7H_7O_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_7H_7O_3)_2 + 5H_2O$. Drüsen. — $Zn(C_7H_7O_3)_2 + 8H_2O$ (charakteristisch). Drusen, in kaltem Wasser leichter löslich als in siedendem. — $Ag.C_7H_7O_3$. Dicker Niederschlag, geht beim Umkrystallisiren in kleine Prismen über.

Aethylester $C_9H_{12}O_3 = C_7H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. Aus Diacetsuccinsäureester (H.).

Anisähnlich riechendes Oel. Siedep.: 208—209° (HARROW). Schwerer als Wasser.

2. **Furfurpropionsäure** $C_4H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 357).

Krystallinisch; Schmelzp.: 50—51°. Färbt sich mit Salzsäure gelb; löslich in Wasser und Aether. Geht beim Behandeln mit Brom und dann mit Silberoxyd in Furonsäure $C_7H_8O_5$ über.

3. **Hydroxybenzoësäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ mit einer kalten zweiprocentigen Lösung von $KMnO_4$ (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 327).

Dünne Nadeln; Schmelzp.: 274,5° (kor.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure $C_7H_6O_2$ und Wasser.

$Ca(C_7H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_7H_7O_3$. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

3. Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3 = C_4H_3O.(CH_2)_4.CO_2H$.

Bildung. Aus Furfurangelikasäure $C_9H_{10}O_3$ und Natriumamalgam (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364).

Oel. Geht beim Behandeln mit Brom und Silberoxyd in Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ über (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

4. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3.CO.C(C_3H_5)_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O_3.C_2H_5$. Entsteht durch Behandeln von Allylacetessigsäureäthylester mit Natriumalkoholat und Allylbromid (WOLFF, *A.* 201, 47). Entsteht, neben Allylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, *A.* 201, 77).

Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25°/17,5°. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter wässeriger Kalilauge in Alkohol, CO_2, Diallylaceton, essigsaures und diallylessigsaures Kalium $K.C_8H_{11}O_2$.

5. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3 = (C_{10}H_{15}O).CO_2H$ oder $C_{22}H_{32}O_6$ (?).

Bildung. Man löst 150 g Campher $C_{10}H_{16}O$ in 500 ccm Toluol und trägt in die auf 90° erhitzte Lösung 15—17 g Natrium ein. Hierauf wird (bei 90—100°) CO_2 eingeleitet und das Magma mit Wasser behandelt. Die wässerige Lösung scheidet, bei mehrtägigem Stehen, Borneol ab. Sie wird, nach dem Filtriren, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, *Z.* 1868, 482). $2C_{10}H_{16}O + 2Na = C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO$ (Borneol-Natrium) und $C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{11}H_{15}NaO_3$. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus heiſsem (nicht kochendem) Wasser (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 237). Entsteht auch aus Dibromcampher mit CO_2 und Natrium (K., S.).

Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1879, 565), schmilzt bei 123—124° (KACHLER, SPITZER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Spaltet sich beim Erhitzen völlig in CO_2 und Campher. Wird von rauchender Salpetersäure heftig, aber ziemlich glatt, in CO_2 und Camphersäure zerlegt. Mit P_2O_5 entsteht ein Anhydrid $C_{22}H_{30}O_5$ und mit Acetylchlorid ein Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$. PCl_5 liefert das Chlorid $C_{22}H_{28}Cl_8$.

Salze: KACHLER, SPITZER. — $Na.C_{22}H_{31}O_6$. Scheidet sich in mikroskopischen Nadeln ab, beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Camphocarbonsäure in absolutem Aether. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{22}H_{30}O_6$. Wird, durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Fällen des freien Baryts mit CO_2, in flachen Nadeln erhalten. — $Pb.C_{22}H_{30}O_6$. Unlöslich in Wasser und Essigsäure (BAUBIGNY).

Anhydrid $C_{22}H_{30}O_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine Chloroformlösung von Camphocarbonsäure mit viel P_2O_5, lässt einige Wochen stehen, destillirt dann das Chloroform ab, behandelt den Rückstand mit warmer, verdünnter Kalilauge, säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen und aus Aetheralkohol umkrystallisirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 243).

Seideglänzende Nädelchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei 265°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Acetylchlorid in das Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$ übergeführt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge auf 170°; es tritt nur theilweise Lösung ein, und Säuren scheiden aus der Lösung wieder den Körper $C_{22}H_{30}O_5$ ab. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt erfolgt Lösung; die mit CO_2 behandelte Lösung liefert beim Verdunsten Krusten des in Wasser schwer löslichen Salzes $Ba.C_{22}H_{28}O_5$.

Anhydrid $C_{22}H_{28}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Camphocarbonsäure oder des Anhydrides $C_{22}H_{30}O_5$ mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 245). Man destillirt das überschüssige Acetylchlorid ab, giefst den Rückstand in Wasser, löst den gefällten Niederschlag in Aether, schüttelt die Lösung mit Wasser, entwässert sie dann mit $CaCl_2$, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um.

Drusenförmig vereinigte, feine Nadeln. Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Kalilauge erst bei 100—120° völlig und wird aus der Lösung, durch Säuren, unverändert ausgefällt. PCl_5 wirkt nicht ein. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Camphersäure.

Chlorid $C_{11}H_{14}Cl_4$ oder $C_{22}H_{28}Cl_8$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Camphocarbonsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, in der Kälte (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 250).

Lange, trikline Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 45—45,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Sehr beständig, aber nicht destillirbar; verliert schon unterhalb 100° Salzsäure. Wird von Natrium angegriffen, aber nicht von Natriumamalgam. Rauchende Salzsäure ist bei 110° ohne Wirkung. Wasser spaltet bei 100—110° Salzsäure ab und liefert ein Oel, das sich aber wieder mit HCl zu dem Chloride $C_{11}H_{14}Cl_4$ vereinigen lässt.

Chlorcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}ClO_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Camphocarbonsäure in (1 Mol.) verdünnter Kalilauge (R. SCHIFF, PULITI, *B.* 16, 887).

Krystallinische Flocken. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Chlorcampher.

Bromcamphocarbonsäure $C_{11}H_{15}BrO_3$. *Bildung.* Camphocarbonsäure wird lebhaft von Brom angegriffen. Bei der Darstellung der gebromten Säure muss daher gekühlt werden (SILVA, *B.* 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.: 109—110°. Sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Zerfällt, schon beim Kochen mit Alkohol, in CO_2 und Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$. Auch die Salze sind sehr wenig beständig.

$Ba(C_{11}H_{14}BrO_3)_2$ und $Ag.C_{11}H_{14}BrO_3$ sind krystallinische Niederschläge.

6. Säuren $C_{20}H_{34}O_3$.

1. **Divalerylendivaleriansäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäthylester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, *Z.* 1866, 462). $4C_5H_9O_2.C_2H_5 + 6Na = C_{20}H_{33}NaO_3 + 4C_2H_5.ONa + NaOH + H_2$. (Ist wahrscheinlich ein zusammengesetzter Aether). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125,5—128,5°. Siedep.: 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es wird durch CO_2 zerlegt. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige Niederschläge. Aus dem Natriumsalz und Aethyljodid erhält man ein flüchtiges Aethylderivat.

2. **Pyrolithofellinsäure.** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4$ (MALAGUTI, SARZEAU, *A.* 44, 289).

3. **Dichromatinsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf 200—250° (HOPPE, *H.* 4, 194). — *Darstellung.* Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda zur Trockene, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockene und fällt den in Wasser gelösten Rückstand mit $BaCl_2$.

Die freie Säure ist purpurroth und sehr leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptionstreifen und ein zweifarbiges Fluorescenzlicht. Sehr unbeständig; schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violettschwarzer, in Aether schwer löslicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen alkoholische Lösung roth fluorescirt. Beim Schütteln von dichromatinsaurem Baryum mit Aether und verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in verdünnter Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag fällbarer Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet. — $Ba(C_{20}H_{33}O_3)_2$. Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und noch weniger in Alkohol.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Diese Säuren entstehen durch Erhitzen von Furfurol mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_5H_4O_2 + Na.C_2H_3O_2 = Na.C_7H_5O_3 + H_2O$. Sie sind isomer mit den Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ der aromatischen Reihe. Ihre Bildungsweise entspricht vollständig jener der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n}O$, der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ u. s. w.

1. **Furfurakrylsäure** $C_7H_6O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CO_2H$.
Bildung. Man kocht 8 Stunden lang 1 Thl. Furfurol mit 2 Thln. Natriumacetat und 4 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, *B.* 10, 357).

Lange Nadeln. Riecht zimmtartig. Schmelzp.: 135°. Leicht und schon mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 500 Thln. kaltem Wasser. Wird von konc. Salzsäure mit grüner Farbe gelöst. Mit Natriumamalgam entsteht (in wässeriger Lösung) Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$.

2. **Furfurquartenylsäure** $C_8H_8O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CO_2H$.
Bildung. Durch Oxydation des zugehörigen Aldehyds mit Ag_2O (SCHMIDT, *B.* 14, 575). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Sublimirt in feinen Nadeln. Schmelzp.: 107°. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe.

3. **Furfurangelikasäure** $C_9H_{10}O_3 = C_4H_3O.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$.
Bildung. Bei 12stündigem, allmählichem Erwärmen eines Gemenges von Furfurol, Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid von 100 bis auf 180° (BAEYER, TÖNNIES, *B.* 10, 1364). — Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Natriumamalgam reducirt zu normaler Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ (TÖNNIES, *B.* 12, 1200).

XI. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Einbasisch-dreiatomige Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und aufserdem zwei Hydroxyle. Sie entstehen durch Behandeln der zweifach-halogensubstituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit feuchtem Silberoxyd. $C_nH_{2n-2}Br_2O_2 + Ag_2O + H_2O = C_nH_{2n}O_4 + 2AgBr$. Da in diesen Säuren drei Hydroxyle vorkommen, so verlieren sie, in der Wärme, sehr leicht Wasser.

1. **Glyoxylsäure** $C_2H_4O_4 = (OH)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 100, 1), Glykol (DEBUS, *A.* 110, 316) oder Glycerin (HEINTZ, *A.* 152, 325) mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von Dichloressigsäureäthylester mit Wasser auf 120° (FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316); beim Kochen von dibromessigsaurem Silber

mit Wasser (DEBUS, *Z.* 1866, 188; PERKIN und DUPPA, *A.* 112, 24 und *Z.* 1868, 424); ebenso aus dichloressigsaurem Silber, nach der Gleichung: $2Ag.C_2HCl_2O_2 + 2H_2O = C_2H_4O_4 + C_2H_2Cl_2O_2$ (Dichloressigsäure) $+ 2AgCl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 581). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromessigsäure mit 10 Thln. Wasser 24 Stunden lang auf 135—140° (GRIMAUX, *Bl.* 26, 483). — Darstellung aus Alkohol: BÖTTINGER, *A.* 198, 206.

Zäher Syrup; krystallisirt, bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in schiefen rhombischen Prismen von der Formel $C_2H_4O_4$ (PERKIN, *B.* 8, 188). Das krystallisirte Kaliumsalz zerfällt mit Dichloracetylchlorid in KCl, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure; das Wasser ist daher in diesem Salze als Krystallwasser enthalten, und der Glyoxylsäure kommt nicht die Formel $C_2H_4O_4$ zu (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1619). $COH.CO_2K + H_2O + C_2HCl_2O.Cl = KCl + COH.CO.O.CO.CHCl_2 + H_2O = KCl + CHO.CO_2H + CHCl_2.CO_2H$. In der Glyoxylsäure sind zwei Hydroxyle mit einem Kohlenstoffatome verbunden. Es ist daher nicht zu verwundern, dass in vielen Verbindungen dieser Säure eine Abspaltung von H_2O aus dem Moleküle $C_2H_4O_4$ der Säure erfolgt. Mehrere Salze der Glyoxylsäure leiten sich von der Formel $C_2H_2O_3$ ab, die früher allgemein für diese Säure angenommen war. Bei den krystallwasserhaltigen Salzen bleibt es unentschieden, ob alles Wasser blos Krystallwasser ist, z. B. $Ba(C_2HO_3)_2 + 4H_2O = Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Die Alkylderivate der Glyoxylsäure lassen die Formel $C_2H_4O_4$ als unzweifelhaft erscheinen. — In Wasser sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Zink, in wässeriger Lösung, in Glykolsäure über. Verhält sich wie eine Säure und ein Aldehyd zugleich: das Calciumsalz reducirt, bei Siedehitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. Es verbindet sich direkt mit NH_3,H_2S und Disulfiten. Beim Behandeln mit PBr_5 entsteht Dibromessigsäurebromid (PERKIN, DUPPA). Die wässerige Lösung des Calciumsalzes giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen Niederschlag von basischem Salz $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$ (charakteristisch). Derselbe zerfällt beim Kochen mit Wasser in Glykolsäure und Oxalsäure (DEBUS). $Ca_3(C_4H_5O_8)_2 = Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2CaC_2O_4 + 2H_2O$. Dieselbe Zerlegung tritt ein beim Kochen von Glyoxylsäure mit Kali (BÖTTINGER, *A.* 13, 1932) oder beim Stehen von Glyoxylsäure mit Blausäure und konc. Salzsäure, in der Kälte (BÖTTINGER, *A.* 198, 209). Uebergießt man aber trockenes Cyankalium mit Glyoxylsäure und kocht das Produkt mit Baryt, so entsteht Tartronsäure $C_3H_4O_5$. Wird eine Lösung von Calciumglyoxylat mit Anilinoxalat gefällt, so erhält man, nach dem Abfiltriren von CaC_2O_4, eine farblose Flüssigkeit, die beim Kochen oder mehrstündigem Stehen einen hellorangegelben Niederschlag absetzt (PERKIN, DUPPA). In einer wässerigen Lösung von Glyoxylsäure erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxylsäure $C_6H_5.N_2H:CH.CO_2H$ (charakteristisch).

Salze: DEBUS, *A.* 110, 324. — $NH_4.C_2HO_3$. Krystallkrusten, leicht löslich in Wasser (DEBUS; PERKIN, *B.* 8, 188). — $K.C_2HO_3$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Oel gefällt, das nach einiger Zeit zu kleinen, undeutlichen Krystallen erstarrt. Luftbeständig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Trennung von dichloressigsaurem Kalium) (BECKURTS, OTTO). — $Ca(C_2H_3O_4)_2$. Prismen, löslich in 177 Thln. Wasser bei 8°; in 139,6 Thln. bei 18° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1866, 188). — $Ca(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol als gallertartiger Niederschlag erhalten. Wandelt sich mit der Zeit in das wasserfreie Salz um. Zersetzt sich bei 100° (BECKURTS, OTTO). — $Ca_3(C_4H_5O_8)_2$ (BÖTTINGER, *A.* 198, 208). — $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$. Wird durch Fällen von glyoxylsaurem Ammoniak mit Calciumacetat und NH_3 erhalten. Durch Versetzen einer Lösung von Calciumglyoxylat mit NH_3 bei 50—60° wird dasselbe Salz, wasserfrei, erhalten. — $Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$. — $Zn.C_2H_2O_4 + H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4$. Durch Fällen des Calciumsalzes mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser. — $Pb.C_2H_2O_4 + Pb(C_2HO_3)_2 + NH_3$ (?) — $Cu.C_2H_2O_4 + H_2O$ (FISCHER, GEUTHER). — $Ag.C_2H_3O_4$. — $Ag.C_2HO_3.NH_3$(?).

$Na.C_2HO_3 + NaHSO_3$. *Bildung.* Aus konc. $NaHSO_3$-Lösung und syrupdicker Glyoxylsäure. — Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 + 3H_2O$ (DEBUS, *A.* 126, 130). — Glyoxylsaures und glykolsaures Calcium $2Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$ (DEBUS, *A.* 100, 9). — Glyoxylsaures und milchsaures Calcium $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2$ Löslich in 185,5 Thln. Wasser bei 18,5° (DEBUS, *A.* 126, 133).

Anhydrid der Glyoxylsäure (oder Polyglyoxylsäure?) $C_2H_2O_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder von bromglykolsaurem Natrium auf 120—130° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 425). $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$. — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend; ebenso beim Uebergiefsen mit Ammoniak.

Dichloressig-Glyoxylsäureanhydrid $C_4H_2Cl_2O_4 = CHCl_2.\overline{CO.\underset{-O-}{}CO}.CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem dichloressigsaurem Silber auf 80° (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 586). $2Ag.C_2HCl_2O_2 = 2AgCl + C_4H_2Cl_2O_4$. — Oel; zerfällt bei der Destillation in Dichloressigsäure, CO_2 und Kohle. Wird von Wasser augenblicklich in Glyoxylsäure und Dichloressigsäure gespalten. Liefert mit Alkohol Dichloressigsäureester.

Glyoxyldiäthyläthersäure $C_6H_{12}O_4 = (C_2H_5O)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat entsteht bei 100—120° glyoxyldiäthyläthersaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester $CHCl_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumalkoholat in Diäthylglyoxylat übergeht (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol auf 120° bildet sich Glyoxyldiäthyläthersäureäthylester (PERKIN, *B.* 8, 188). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 4C_2H_6O + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$. — *Darstellung* des Natriumsalzes: Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absolutem Alkohol, giefst allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt den Alkohol im Wasserstoffstrome ab. Den Rückstand löst man in H_2O, säuert mit HCl an, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockene und zieht mit kochendem, absolutem Alkohol aus (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167).

Die freie Säure ist ölartig, leicht zersetzbar. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind alle löslich. — $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$. Amorph, zerfliefslich. — $Ag.C_6H_{11}O_4$. In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (PINNER, KLEIN).

Aethylester $C_8H_{16}O_4 = C_6H_{11}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und C_2H_5J bei 100—130° (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). — Siedep.: 199,2° (kor.); spec. Gew. = 0,994 bei 18°.

Glyoxyldiisobutyläthersäure $C_{10}H_{20}O_4 = (C_4H_9O)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478).

$Ag.C_{10}H_{19}O_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutylester $C_{14}H_{28}O_4 = C_{10}H_{19}O_4.C_4H_9$. Oel. Siedep.: 250—252° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478).

2. Säuren $C_3H_6O_4$.

1. $\alpha\beta$ (gewöhnliche) **Glycerinsäure** $C_3H_6O_4 = OH.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von wässerigem Glycerin $C_3H_8O_3$ mit Salpetersäure (DEBUS, *A.* 106, 79; SOKOLOW, *A.* 106, 85), daher auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Glycerin und 20 Vol. Wasser und (vier Atomen) Brom auf 100° (BARTH, *A.* 124, 341). Beim Erwärmen von Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ mit Wasser (MELIKOW, *B.* 13, 273). Beim Behandeln von α-Chloräthylenmilchsäure mit Ag_2O (MELIKOW, *B.* 13, 272) und ebenso aus β-Chlormilchsäure (FRANK, *A.* 206, 348). Beim Erwärmen von $\alpha\beta$-Dibrompropionsäure $CH_2Br.CHBr.CO_2H$ mit überschüssigem Silberoxyd (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 238). — *Darstellung.* Man mischt (in einer Röhre oder einem Cylinder) 50 g Glycerin mit 50 g Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fliefsen. Das Gemenge bleibt 3—4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90 g verdunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasentwickelung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre) $^2/_3$ Liter Wasser und 133,3 g Bleiweifs hinzu, lässt 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt die von dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rückstandes (MULDER, *B.* 9, 1902). Das Bleisalz wird in heifsem Wasser gelöst und mit H_2S zerlegt.

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Bei zehnstündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid $C_3H_4O_3$, eine zähe, weiche Masse, die beim Behandeln mit Basen wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei der trockenen Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ über, dann folgen Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, neben CO_2 (MOLDENHAUER, *A.* 131, 323), Glykuvinsäure $C_8H_6O_4$ und einer syrupförmigen Säure $C_6H_{10}O_6$ (BÖTTINGER, *A.* 196, 92). Beim Destilliren der Säure mit $KHSO_4$ entsteht hauptsächlich Brenztraubensäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 321). Beim Kochen von Glycerinsäure mit sehr koncentrirter Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS,

A. 109, 228). Beim Behandeln von Glycerinsäure mit PJ_2 oder mit konc. wässeriger Jodwasserstoffsäure entsteht β-Jodpropionsäure (BEILSTEIN, *A.* 120, 226). PCl_5 erzeugt das Chlorid der αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.COCl$. Anhaltend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann αβ-Dichlorpropionsäure. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des glycerinsauren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und daneben wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 12, 474; 16, 844), oder Ameisensäure, neben wenig Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, *B.* 13, 1312) gebildet.

Glycerinsäure ist optisch-inaktiv. Bleibt aber glycerinsaures Ammoniak mit Penicillium glaucum (und Nährsalzen) einige Wochen lang stehen, so wird linksdrehende Glycerinsäure gebildet (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 2720).

$NH_4.C_3H_5O_4$. Strahlige Krystalle, zerfliefslich (DEBUS). — $K.C_3H_5O_4.C_3H_6O_4$. Kleine Krystalle (D.). — $Mg(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (GARZAROLLI, *A.* 182, 193). — $Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Krusten, ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (D.; SOKOLOW). — $Sr(C_3H_5O_4)_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.). — $Ba(C_3H_5O_4)_2$. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (S.). — $Zn(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (D.). — $Cd(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen (BARTH). — $Pb(C_3H_5O_4)_2$. Harte Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser (D.). — $Mn(C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$ (G.). — $Cu(C_3H_5O_4)_2$. Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, nicht in Alkohol (HUPPERT, *Chem. Centralbl.* 1863, 835; GARZAROLLI). — $Ag.C_3H_5O_4$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser); unlöslich in Alkohol (MELIKOW, *Ж.* 13, 220).

Aethylester $C_5H_{10}O_4 = C_3H_5O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3—4 Vol. absolutem Alkohol auf 170—190° (HENRY, *B.* 4, 706). — Siedep.: 230 bis 240°. Spec. Gew. = 1,193 bei 6°. Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dinitrat $C_2H_5(C_3H_3O_2)(NO_3)_2$, das ein in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

Glycerinsäureanhydrid $C_3H_4O_3$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure (SOKOLOW, *B.* 11, 679).

Dünne Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Alkohol und kochendem Aether. Löslich in 646,8 Thln. kochenden Wassers. Geht durch Wasser sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über. Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen.

2. **αα-Glycerinsäure** $CH_3.C(OH)_2.CO_2H$. **Isotrichlorglycerinsäure** $C_3H_3Cl_3O_4 = CCl_3.C(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ (SCHREDER, *A.* 177, 282). Beim Behandeln von Trichloracetylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1938). $CCl_3.CO.CN + 3H_2O = C_3H_3Cl_3O_4 + NH_3$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle. $KClO_3$ in 70 Thln. Wasser von 90° in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure ein. Durch Schütteln mit Aether wird die Isotrichlorglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute $^1/_{20}$ Thl.), zurück bleibt die Tricarballylsäure. — Man erhitzt das Amid der Trichlorglycerinsäure mit dem 6—8fachen Gewicht an Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf 100°, im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die freie Säure wird aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (CLAISEN, ANTWEILER).

Lange, flache Nadeln, Schmelzp.: 102°. Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; löst sich in CS_2, Benzol und $CHCl_3$ nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroïn. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure. $C_3H_3Cl_3O_4 = CHCl_3 + C_2H_2O_4$. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure gebildet.

$Na.C_3H_2Cl_3O_4 + H_2O$ (?). Prismen (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 198). — $Ca.(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ und $Ba(C_3H_2Cl_3O_4)_2$ krystallisiren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser (S.). Das im Vakuum über H_2SO_4 getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.

3. Dioxybuttersäuren $C_4H_8O_4$.

1. *Bildung.* Aus zweifach-gebromter Buttersäure und Silberoxyd (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 179). — Dickes Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit Silberoxyd zu Oxalsäure oxydirt.

$Ca(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, unlöslich in Alkohol. — $Zn(C_4H_7O_4)_2$. Blättchen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_4H_7O_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

2. αβ-Dioxybuttersäure (β-Methylglycerinsäure) $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von αβ-Dibrombuttersäure mit Wasser (C. KOLBE,

J. pr. [2] 25, 390). Bei 5—8stündigem Erhitzen von β-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ (S. 537) mit Wasser, im Rohr, auf 100° (MELIKOW, *Ж.* 16, 526). Man verdunstet die Lösung und wäscht die nach langem Stehen krystallisirende Säure mit Aether.

Krystallinisch. Schmelzp.: 80° (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Salze: MELIKOW. — $Ca(C_4H_7O_4)_2$ (bei 120°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Amorph. Schmilzt bei 120°. — $Ag.\bar{A}$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. Scheidet sich aus warmer, wässeriger Lösung in Warzen ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

3. Butylglycerinsäure (βγ-Dioxybuttersäure) $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Chlorhydrin $C_3H_5(OH)_2Cl$ in eine 50° warme Lösung von 1 Thl. KCN in 3 Thln. Wasser bildet sich Cyanhydrin $C_3H_5(OH)_2.CN$. Die Lösung wird 6 Stunden lang mit verdünnter HNO_3 (1 Thl. Säure, 5—6 Thle. Wasser) gekocht und dann im Wasserbade verdunstet. Durch Alkohol wird Dioxybuttersäure ausgezogen (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 104). Beim Erwärmen von γ-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ mit Wasser (MELIKOW, *Ж.* 16, 542).

Dickes Oel; geht schon bei 100° in ein Anhydrid über. Die Salze krystallisiren schwer. — Das amorphe Calciumsalz wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — $Ba(C_4H_7O_4)_2$. Gummiartig, wird durch Alkohol gefällt. — Die Säure wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt.

4. Dioxyisobuttersäure (α-Methylglycerinsäure) $CH_2(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Methylglycidsäure $C_4H_6O_3$ (S. 537) mit Wasser auf 100° (MELIKOW, *Ж.* 16, 535). Man verdunstet die wässerige Lösung und befördert die Krystallisation des hinterbleibenden Syrups durch Zusatz von wenig Aether. Auch die Salze der Methylglycidsäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in Salze der Dioxyisobuttersäure über. — Prismen. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Wasser.

$K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Kleine, dünne Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt.

4. Dioxyvaleriansäure $C_5H_{10}O_4 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids der Bromoxyvaleriansäure $C_5H_7BrO_2$ mit Barytwasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 103).

$Ba(C_5H_9O_4)_2$ (bei 100°). Porzellanartige Masse; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

5. Säuren $C_6H_{12}O_4$.

1. **Dioxycapronsäure** $CH_3.CH_2.CH(OH).C(OH,CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ durch Sauerstoff, Ag_2O oder Chromsäuregemisch; beim Kochen von Dibrommethylpropylessigsäure $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CO_2H$ mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 65, 82). — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schmelzp.: 150,7—152,5° (kor.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_{11}O_4)_2 + 3H_2O$. Krystallinische, krümelige Masse. — Das Zn-, Cd-, Pb- und Cu-Salz sind amorph, firnissartig.

2. **Hexerinsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Dibromhydroäthylcrotonsäure $C_6H_{10}Br_2O_2$ (aus Aethylcrotonsäure und Brom) mit (5 Thln.) Wasser auf 100°, im Rohr (FITTIG, *A.* 200, 38). Das Reaktionsprodukt wird vom gebildeten Oele C_5H_9Br abgegossen, durch Destillation etwas Aethylcrotonsäure entfernt und der Rückstand anhaltend mit Aether geschüttelt.

Kleine Nadeln oder sehr kurze, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, fast unlöslich in Benzol, CH_3, CS_2, Ligroïn.

Das Calciumsalz ist äufserst leicht löslich in Wasser und trocknet zum dicken Gummi ein. — Das Baryumsalz ist ein dicker Syrup. — $Cu(C_6H_{11}O_4)_2 + xH_2O$. Feine, hellblaue Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in ein hellblaues, in Wasser ganz unlösliches, basisches Salz.

6. Trimethyloxybutylaktonsäure $C_7H_{14}O_4 = OH.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3,OH).CO_2H$. Trimethyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3$ (s. Anhydrid der Amidotrimethyloxybuttersäure) ist als das Anhydrid einer Säure $C_7H_{14}O_4$ aufzufassen.

7. Säuren $C_8H_{16}O_4$.

1. **Methylisobutylglycerinsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH,CO_2H).CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Heptinsäure $C_7H_{10}O_2$ und andern Körpern, durch Behandeln von gebromtem Isobutylacetessigsäureäthylester $C_8H_{12}BrO_3.C_2H_5$ (S. 550) mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 445).

Flüssig. Giebt beim Erhitzen gummiartige Anhydride. Ziemlich löslich in Wasser, namentlich in heifsem. — $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

2. **Dioxypropylessigsäure** $[CH_3.CH(OH).CH_2]_2CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von dioxypropylmalonsaurem Baryum (HJELT, *A.* 216, 70). $Ba.C_9H_{14}O_6 + H_2O = BaCO_3 + C_8H_{16}O_4$.

Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt beim Erwärmen sofort in Wasser und das Anhydrid $C_8H_{14}O_3$.

$Ba(C_8H_{15}O_4)_2$ (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid $C_8H_{14}O_3 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH\langle{CO.O \atop CH_2.CH.CH_3}$. Dicke Flüssigkeit, die bei — 13° nicht erstarrt (HJELT). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Nicht destillirbar. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig.

8. Säuren $C_{16}H_{32}O_4$.

1. **Dioxypalmitinsäure.** *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Dibrompalmitinsäure $C_{26}H_{30}Br_2O_2$ (Hypogäsäurebromid) mit Silberoxyd und Wasser oder bei 24stündigem Kochen von Oxyhypogäsäure (erstes Produkt der Einwirkung von Ag_2O auf Dibrompalmitinsäure) mit Kalilauge (SCHRÖDER, *A.* 143, 36).

Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether.

$Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2$. Kleine Körner, schwer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

2. **Turpetholsäure** siehe Turpethin (Glukoside).

9. Isodioxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_4$.

Bildung. Beim Kochen von Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ mit Kalilauge (OVERBECK, *A.* 140, 72). — Krystallblätter, aus rhombischen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 120—130° in Wasser und Oelsäure (?).

$Ca(C_{18}H_{35}O_4)_2 + H_2O$ fällt aus verdünnten, alkoholischen Lösungen in grofsen Blättern (rhombische Tafeln), aus koncentrirten Lösungen in Körnern aus. — $Ba(C_{18}H_{35}O_4)_2$. Körniger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

10. Isodioxybehensäure $C_{22}H_{44}O_4$.

Bildung. Beim Kochen von Oxyerucasäure $C_{22}H_{42}O_3$ mit Kalilauge (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 53). — Kleine Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. In kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heifsem.

$Na.C_{22}H_{43}O_4$. Krystallkörner, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 205°. — $Ba(C_{22}H_{43}O_4)_2$. Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Fast alle bis jetzt bekannte Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind zweibasisch und nach der Formel $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ zusammengesetzt. Von einbasisch-dreiatomigen Säuren kennt man nur die Dialdansäure $C_8H_{14}O_4$. Wahrscheinlich existiren auch einbasisch-zweiatomige und einbasich-einatomige Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ entstehen: 1. aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ durch Behandeln mit Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Cyanids (Nitrils) mit Säuren oder Alkalien. $C_nH_{2n}(CN)_2 + 4H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + 2NH_3$. — 2. Aus den Cyanfettsäuren $C_nH_{2n-1}(CN)O_2$ beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. $C_nH_{2n-1}(CN)O_2 + 2H_2O = C_nH_{2n-1}(CO_2H)O_2 + NH_3$. — 3. Aus den jodirten (oder bromirten) Fettsäuren beim Erhitzen mit Silberpulver. $2C_3H_5JO_2 + 2Ag = C_6H_{10}O_4 + 2AgJ$. — 4. Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure. — 5. Bei der Oxydation von Fetten oder höheren Fettsäuren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), und zwar geben die Säuren $C_nH_{2n}O_2$ als höchstes Oxydationsprodukt Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, die andern Säuren (Ricinolsäure, Oelsäure,

Leinölsäure u. s. w.) Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$. Daneben entsteht ein wesentlich aus Nitrocaprinsäure bestehendes Oel (ARPPE, *Z.* 1865, 295). — 6. Bei der Oxydation der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ durch verdünnte Salpetersäure. $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H + O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$. — 7. Beim Zerlegen der zweibasischen Ketonsäureester $C_nH_{2n-4}O_5$ durch sehr koncentrirte Kalilauge. $\begin{matrix} C_2H_3O.CH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KHO = CO_2K.CH_2.CH(CH_3).CO_2K + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$. — 8. Durch Erhitzen von drei- und vieratomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, $C_nH_{2n-2}O_6$ mit Jodwasserstoffsäure. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + 2HJ = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O + J_2$. — 9. Durch Einführung von (1 oder 2) Alkoholradikalen C_nH_{2n+1} in Malonsäure. Die Ester dieser Säure entwickeln mit Natrium Wasserstoff und liefern ein Natriumderivat, in welchem durch Behandeln mit Alkyljodiden, das Natrium gegen 1 Alkyl ausgewechselt werden kann.

1. $CH_2.(CO_2.C_2H_5)_2 + Na = H + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$.
2. $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5J = CH(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + NaJ$.

Aus dem Monoalkylmalonsäureester kann durch erneute Behandlung mit Natrium und Alkyljodid ein Dialkylmalonsäureester [z. B. $C(CH_3)(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$] gebildet werden. — 10. Durch Anlagern von Wasserstoff (Behandeln mit Natriumamalgam) an die ungesättigten, zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Bei der Darstellung von alkylirten Malonsäureestern wendet man nicht freies Natrium, sondern eine Lösung (der theoretischen Menge) dieses Metalls in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols an. Der Malonsäureester wird mit diesem Natriumalkoholat vermischt, das Alkyljodid hinzugegeben (bei der Darstellung von Dialkylmalonsäureestern wendet man 2 Mol. C_2H_5ONa an und giebt beide Moleküle des Alkyljodids sofort hinzu), das Gemisch digerirt, bis die alkalische Reaktion desselben verschwunden ist, und dann der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande setzt man Wasser, hebt den alkylirten Malonsäureester ab und schüttelt die wässerige Schicht mit Aether. Der alkylirte Malonsäureester wird durch koncentrirte Kalilauge verseift (die Monoalkylmalonsäureester verseifen sich leichter wie die Dialkylmalonsäureester), die Lösung mit HCl neutralisirt, dann mit $CaCl_2$ gefällt und das Calciumsalz durch HCl zerlegt. Die freie Säure zieht man durch Aether aus (CONRAD, *A.* 204, 129). Die Ester der monoalkylirten Malonsäuren liefern mit Chlor leicht Monochlorderivate $R.CCl(CO_2.R)_2$, welche durch Basen in Salzsäure und alkylirte Tartronsäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ zerfallen; mit alkoholischem Ammoniak geben sie Amide der gechlorten Alkylmalonsäuren (CONRAD, *B.* 14, 619).

Die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind fest, krystallinisch und meist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen gehen sie entweder unter Abgabe von Wasser in ein Anhydrid über, oder — und zwar diejenigen, welche die beiden Carboxyle an demselben Kohlenstoffatome haben — sie zerfallen in CO_2 und eine Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.

$$C_nH_{2n}(CO_2H)_2 = CO_2 + C_nH_{2n+1}.CO_2H.$$

$$\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.CO \\ \dot{C}H_2.CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O. \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H(CO_2H)_2 \end{matrix} = CO_2 + \begin{matrix} CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$$

Bernsteinsäure Bernsteinsäureanhydrid Isobernsteinsäure Propionsäure.

In gleicher Weise werden die Säuren $R.CH(CO_2H)_2$ durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) zerlegt. Sie entwickeln damit, schon in der Kälte, CO_2 während Säuren $CO_2H.C_nH_m.C_{n'}H_{m'}.CO_2H$ davon nicht angegriffen werden.

Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen, wie es scheint, alle zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, in wässeriger Lösung, in CO_2 und eine Fettsäure (SEEKAMP, *A.* 122, 113; 133, 253).

Beim Glühen mit Baryt BaO zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. $C_6H_{12}(CO_2H)_2 = 2CO_2 + C_6H_{14}$. — Elektrolyse der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ s. S. 126.

Die Derivate zweibasischer Säuren sind im Allgemeinen gleicher Art, wie jene der einbasischen. Die Eigenthümlichkeiten der ersteren werden nur bedingt durch die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen. So erhält man die Säurechloride nur bei Anwendung von 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. der Säure. $C_2H_4.(CO.OH)_2 + 2PCl_5 = C_2H_4.(COCl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl$. Wendet man nur 1 Mol. PCl_5 an, so entsteht das Säureanhydrid: $C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4.(CO)_2O + POCl_3 + 2HCl$. Das PCl_5 wirkt dann blos wasserentziehend.

Die Säureanhydride entstehen auch (nicht immer — siehe oben) beim Erhitzen der Säure für sich oder beim Behandeln derselben mit P_2O_5. Ferner bei der Einwirkung von Acetylchlorid (Benzoylchlorid u. s. w.) auf die Säuren oder deren Salze (GERHARDT,

(CHIOZZA; HEINTZ). $C_2H_4(CO_2)_2Ba + 2C_2H_3O.Cl = C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + BaCl_2$ (vgl. ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326 u. 1883). Oder auch: $C_2H_4(COCl)_2 + 2Na.C_2H_3O_2 = C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_3O)_2O + NaCl$. Als sehr geeignet zur Darstellung von Säureanhydriden zweibasischer Säuren überhaupt, erweist sich die Behandlung der Säuren mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 7) oder noch besser das Behandeln der Chloride der zweibasischen Säuren mit entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 17). $C_4H_4O_2.Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_3 + 2HCl + CO + CO_2$. Diese Reaktionen beruhen offenbar auf dem Umstande, dass zweibasische Säuren keine gemischten Anhydride bilden, oder dass diese äußerst unbeständig sind und sofort in ihre Komponenten zerfallen. Um Anhydride zweibasischer Säuren von einem Gehalte an Säurehydrat zu befreien, behandelt man sie mit Chloroform, welches nur die Anhydride löst. Die Chloroformlösung wird in einem Paraffin enthaltenden Exsiccator verdunstet (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 9).

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ mit rauchender Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ betrachtet hat. Durch Bromwasser gehen sie in der That in Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Merkwürdigerweise werden sie aber von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, was nicht für ihre Aldehydnatur spricht.

Die Aetherifikation der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ geht genau in der gleichen Weise vor sich, wie jene der einbasischen Säuren, obgleich hier die Verhältnisse scheinbar komplicirter liegen, da die zweibasischen Säuren mit Alkoholen nicht nur Säureester, sondern auch Estersäuren liefern. Betrachtet man aber nur die, innerhalb einer gewissen Zeit, mit einem Alkohol in Verbindung getretene Säuremenge, so ergiebt sich z. B. bei der Vereinigung von Isobutylalkohol mit

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth
Bernsteinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$	42,94	70,18
Normale Brenzweinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$	50,21	73,91
Gewöhnliche Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$	42,85	73,52.

Der Grenzwerth für die beiden isomeren Brenzweinsäuren ist also derselbe, die Anfangsgeschwindigkeit ist aber bei der normalen Brenzweinsäure größer als bei der gewöhnlichen, weil diese ein Carboxyl an sekundär gebundenem Kohlenstoff enthält, in der normalen Pyroweinsäure aber beide Carboxyle an primär gebundenem Kohlenstoff hängen (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 522).

Reihe der isomeren Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ s. S. 553.

1. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CO_2H + 2H_2O$.

Vorkommen. Selten im freien Zustande (in Boletus sulfureus), meist an Basen gebunden in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in Salsola- und Salicorniaarten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in Oxalis acetosella, Rumex acetosa u. a. Calciumoxalat findet sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe, Iris florentina...), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen („Maulbeersteine"), in Harnsedimenten, im Harne der Carnivoren, im Menschenharn, besonders nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Excrementen der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsaures Eisenoxydul (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders Zuckerarten, Kohlenhydrate, Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) und von Glykol mit Aetzkali. Bei raschem Erhitzen von Natriumformiat unter Luftabschluss auf über 400° entsteht sehr viel Oxalat, neben etwas Carbonat (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1513). Aus C_2Cl_6 und (8 Mol.) festem Kali bei 210—220° (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium- (oder Kalium-) Amalgam im CO_2-Strome auf 360° (DRECHSEL, *A.* 146, 140). $2CO_2 + 2Na = Na_2.C_2O_4$. Beim Stehen einer wässerigen Cyanlösung entsteht oxalsaures Ammoniak. $(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$. Cyan, mit wässeriger Aldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246) oder mit konzentrirter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) in Berührung, geht in Oxamid über. Cyangas in, mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxalsäurediäthylester. $2CN + 4C_2H_5.OH + 4HCl = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ (VOLHARD, *A.* 158, 118). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die holzigen Abfälle der Braunkohlen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf 240 bis 250°, laugt mit Wasser aus und verdampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während alles Kali als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das Calciumoxalat mit Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel weniger Oxalsäure (POSSOZ, *J.* 1858,

242; THORN, *J. pr.* [2] 8, 182). — Für die Darstellung im Kleinen erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glukose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,245) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. enthält, wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, *J.* 1847/48, 498). — *Reinigung.* Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystallisirt sie deshalb aus siedender (10—15procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, *J.* 1874, 571). — Nach SIEBOLD (*J.* 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, bei 38°, lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf $^2/_3$ ein. Die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); 1,653 bei 18,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Molekularbrechungsvermögen der wasserhaltigen Säure = 37,62 (ber. = 37,0) und der wasserfreien Säure = 25,6 (ber. = 25,0) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Verbrennungswärme für 1 g = 0,571 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 301). Verliert das Krystallwasser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Sublimirt bei 150—160° unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein in H_2O, CO, CO_2 und Ameisensäure; zerfällt bei hoher Temperatur glatt in CO und CO_2 (LORIN). Verdünnte wässerige Lösungen der Oxalsäure zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, *Z.* 1870, 52), unter Pilzvegetation und Bildung von CO_2 (BIZIO, *G.* 13, 381). Erhitzt man (z. B. $^1/_{10}$ Normallösung) $^1/_2$ Stunde lang auf 60 bis 70°, so wird die Zersetzung völlig verhindert (NEUBAUER, *Fr.* 9, 392). Wird durch eine koncentrirte wässerige Lösung bei 100° ein indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von CO_2 ein (CARLES, *Z.* 1870, 576). Eine fünfprocentige Oxalsäurelösung, der 1 % salpetersaures Uranoxyd zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei 100°. An der Sonne tritt aber sofort lebhafte Zersetzung in CO, CO_2 und Ameisensäure ein (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100° werden CO_2 und Ameisensäure gebildet; in höherer Temperatur wird aber auch das Glycerin zersetzt, und man erhält CO_2 und Allylalkohol. — Wasserentziehende Mittel (koncentrirte H_2SO_4 u. a.) zerlegen die Oxalsäure in CO und CO_2. Aehnlich wirkt koncentrirte Ameisensäure bei 105°, wobei jedoch auch die Ameisensäure in CO und H_2O zerfällt (LORIN, *B.* 9, 638). Das stete Zerfallen der Oxalsäure in CO_2 und Ameisensäure (resp. CO) macht es begreiflich, daſs dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben von 4 Thln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trocknem Bleisuperoxyd kommt die Masse ins Glühen (BÖTTGER, *J. pr.* 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 erwärmt, geht völlig in CO_2 über (Analyse des Braunsteins). Uebermangansaures Kalium oxydirt bei 35—40° sofort zu CO_2 (HEMPEL) (Titerstellung der Chamäleonlösung). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen, HJO_3, CrO_3 u. s. w. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure $C_2H_4O_3$ reducirt; ebenso durch elektrolytischen Wasserstoff (BALBIANO, ALESSI, *G.* 12, 190). Die entwässerte Oxalsäure vermag Kondensationen zu bewirken analog dem $ZnCl_2$ oder H_2SO_4. So entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und entwässerter Oxalsäure auf 110° glatt Leukomalachitgrün (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 1078). Durch entwässerte Oxalsäure kann in Säurechloriden und in Halogenderivaten $C_nH_m.CHCl_2$ und $C_nH_m.CCl_3$ das Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt werden (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 15). I. $2C_7H_5O.Cl + C_2H_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2HCl + CO + CO_2$. — II. $C_4H_4O_2.Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_2.O + 2HCl + CO + CO_2$. — III. $C_6H_5.CHCl_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2HCl + CO + CO_2$. — IV. $2C_6H_5.CCl_3 + 3C_2H_2O_4 = (C_6H_5.CO)_2O + 6HCl + 3CO 3CO_2$. Verhalten der Oxalsäure gegen Königswasser: LONGI, *G.* 11, 506.

Die Oxalsäure ist giftig. Oxalsäure wird in der Kattundruckerei als Aetzbeize (bei der Türkischrothfärberei) gebraucht, in der Woll- und Seidenfärberei, zum Strohbleichen u. s. w.

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei 14,5° in 10,46 Thln. Wasser (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leichter in heiſsem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90 % halten 12,816 Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). 100 Thle. reiner Aether lösen bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure $C_2H_2O_4$ (ALLUARD, *A.* 133, 292):

Bei 0° . . .	3,6 Thle.	Bei 50° . . .	32,1 Thle.
„ 10° . . .	5,3 „	„ 60° . . .	44,5 „
„ 20° . . .	10,2 „	„ 70° . . .	63,5 „
„ 30° . . .	15,9 „	„ 80° . . .	97,8 „
„ 40° . . .	22,8 „	„ 90° . . .	120,0 „

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5 (Franz, *J. pr.* [2] 5, 301):

5 % . . . 1,0160
10 % . . . 1,0271.

Wasserfreie Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Wird in rhombischen Oktaëdern erhalten, beim Behandeln der wasserhaltigen Säure mit koncentrirter Schwefelsäure (Reichardt, *J.* 1864, 371). Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle. H_2SO_4 an (Villiers, *Bl.* 33, 415). Die wasserfreie Säure kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man die entwässerte Säure in 2½ Thle. heifsen Eisessigs löst (Péter, *Bl.* 38, 406). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (Staub, Schmidt, *B.* 17, 17). Zieht rasch Wasser an.

Oxalsaure Salze: Lenssen, Souchay, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35: 103, 308; 105, 245; — Rammelsberg, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — Schabus, *J.* 1854, 392; — Nichols, *Z.* 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer reagirt. Beim Erhitzen von trocknem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht alle Salzsäure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpeter krystallisirt (saures) Natriumoxalat (Döbereiner, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der Oxalsäure gegen verschiedene Salze: Slater, *J.* 1856, 445.

Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren neutral (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das Silbersalz explodirt hierbei heftig.

Brechungsvermögen der neutralen oxalsauren Alkalien: Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 350.

$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$. Lange, rhombische Säulen (Rammelsberg; Provostaye, *A. ch.* [3] 4, 453); rhombisch-hemiëdrische Krystalle: Anschütz, Hintze, *B.* 18, 1395. Spec. Gew. = 1,475 (Schiff, *A.* 112, 88). Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (Nichols, *J.* 1870, 645). Ammoniaksalze (NH_4Cl, $NH_4.C_2H_3O_2$) vermindern die Löslichkeit in Wasser (Heintz, *J.* 1862, 276). Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, NH_3, Cyan, Blausäure und Oxamid. — $(NH_4).HC_2O_4 + H_2O$. Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,556 (Schiff). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3, Blausäure, Ameisensäure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (Balard). — $(NH_4)HC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von 7,8° (N.). — $(NH_4)HSO_4 + C_2H_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in koncentrirte Schwefelsäure und nicht allzu langes Kochen (Marignac, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Wasser schiefst zuerst Oxalsäure an.

Oxalsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_2H_2O_4$. Trikline flache Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (Lossen, *A. Spl.* 6, 232).

$Li_2.C_2O_4$. Warzen, löslich in 13,1 Thln. Wasser von 19,5°; unlöslich in Alkohol (S., L.). Spec. Gew. = 2,1213 bei 17,5° (Stolba, *J.* 1880, 283). — $LiH.C_2O_4 + H_2O$. Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (Rammelsberg); in 12,8 Thln. bei 17° (S., L.).

$Na_2.C_2O_4$. Krystallpulver. Löslich in 31,1 Thln. Wasser bei 15,5°; in 15,8 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). — $NaH.C_2O_4 + H_2O$. Kleine, monokline Krystalle (Loschmidt, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von 15,5°; in 4,7 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2.C_2O_4 + H_2O$. Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (Schiff). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). — $KH.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle. Das getrocknete Salz liefert beim Erhitzen CO, neben etwas CO_2 (Merz, Weith, *B.* 15, 1512). — $KH.C_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (Marignac, *J.* 1855, 463; Rammelsberg; Nichols) Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). Krystallisirt auch leicht wasserfrei in monoklinen Krystallen (Marignac; Städeler, *A.* 151, 13). — $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Trikline Krystalle. Spec. Gew. = 1,765 (Schiff). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). Wird durch Digeriren mit absolutem Alkohol völlig zerlegt in Oxalsäure und $KH.C_2O_4$ (Bischoff, *B.* 16, 1347). — Sauerkleesalz ist oft $KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ (Nichols), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem sauren Salze $KH.C_2O_4$ (Franz).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (Franz, *J. pr.* [2], 302).

Procente	$K_2C_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.
1			1,0047
2		1,0110	1,0093
5	1,0337	1,0271	—
10	1,0656	—	—
15	1,0977	—	—
20	1,1306	—	—
25	1,1638	—	—

$Rb_2.C_2O_4 + H_2O$. Monokline Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125; GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $RbH.C_2O_4$. Monokline Krystalle. — $RbH.C_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, *J.* 1877, 242).

$Be.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$. Monokline Krystalle (SHADWELL, *J.* 1881, 681; vgl. DEBRAY, *J.* 1855, 360; 1857, 295). — $Be.C_2O_4 + K_2C_2O_4$. In kaltem Wasser wenig löslich. — $K_2.C_2O_4 + Be.C_2O_4 + Be(HO)_2 + 2H_2O$. Grofse, glasglänzende Krystalle (PHILIPP, *B.* 16, 752). — $Mg.C_2O_4 + 2H_2O$. Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von 16°, in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.). — $Mg.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $5Mg.C_2O_4 + 13(NH_4)_2.C_2O_4 + 24H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 5(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$; — $Mg.C_2O_4 + 7(NH_4)_2.C_2O_4 + 8H_2O$. — $Mg.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 6H_2O$ (S., L.).

$Ca.C_2O_4 + H_2O$. Krystallpulver, aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop briefkouvert-ähnliche Tafeln (SCHMID, *A.* 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Dieses Salz bildet sich stets aus koncentrirten oder warmen Lösungen. Beim Fällen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit $CaC_2O_4 + 3H_2O$. Letzteres wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in auf 100° erwärmter Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisirt in Quadratoktaëdern und ist (von SCHMID) im Safte einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und $CaCl_2$, $BaCl_2$. Es löst sich in Mineralsäuren, sowie in heifsen Lösungen von $MgCl_2$, $ZnCl_2$, indem dabei MgC_2O_4, resp. ZnC_2O_4, neben $CaCl_2$, entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., *A.* 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei 205°. In höherer Temperatur zerfällt CaC_2O_4 glatt in weifses $CaCO_3$ und CO. Erhitzt man das wasserhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand von $CaCO_3$ grau. — $Ca.C_2O_4 + CaCl_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. CaC_2O_4 in 15 Thln. warmer HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, *J.* 1864, 372 u. *P.* 28, 121). Beim Uebergiefsen von feuchtem CaC_2O_4 mit koncentrirter $CaCl_2$-Lösung (RAINEY, *J.* 1865, 377). — Dünne Tafeln oder Blätter. — $3CaC_2O_4 + CaCl_2 + 8H_2O$ (F.). — $2CaC_2O_4 + CaCl_2 + 24H_2O$ (S., L., — (?) F.).

$Sr.C_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (kalt gefällt). — $Sr.C_2O_4 + H_2O$ (heifs gefällt). Löslich in 12000 Thln. kalten Wassers. — $Sr(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$ (S., L.). — $Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 6H_2O$; — $3Sr.C_2O_4 + SrCl_2 + 16H_2O$ (RAINEY, *J.* 1865, 377). — $Ba.C_2O_4 + H_2O$. Löslich in 2590 Thln. kalten und in 2500 Thln. heifsen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz $BaC_2O_4 + {}^1/_2H_2O$ gefällt. Löst sich leicht in koncentrirter heifser Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisirt [in monoklinen Prismen (LOSCHMIDT)]: $Ba(HC_2O_4)_2 + 2H_2O$; löslich in 392 Thln. Wasser von 17° (S., L.).

$Zn.C_2O_4 + 2H_2O$ (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei 17,5°; = 2,562 bei 24,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Zn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 3H_2O$ (KAYSER); — $Zn.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$ (KAYSER). — $Cd.C_2O_4$ (heifs gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei 17°/4° (CLARKE). — $Cd.C_2O_4 + 3H_2O$ (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. — $Cd.C_2O_4 + 4(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (RAMMELSBERG). — $Cd.C_2O_4 + 6(NH_4)_2C_2O_4 + 9H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 8(NH_4)_2C_2O_4 + 11H_2O$; — $Cd.C_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (S., L.). — $(Hg_2)C_2O_4$. Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). — $2Hg_2.C_2O_4 + Hg(NO_3)_2$ (GILM, *J.* 1858, 402). — $Hg.C_2O_4$. Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 354. Explodirt heftig durch Stofs und Schlag. Zerfällt bei 162° glatt in CO_2 und $Hg_2.C_2O_4$ (S., L.). $2Hg.C_2O_4 = Hg_2C_2O_4 + 2CO_2$. — $Hg.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $Hg.C_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.).

$Al_2O_3.2C_2O_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.C_2O_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 5H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + Na_2C_2O_4 + 5H_2O$ (LENSSEN, LÖWENTHAL, *J.* 1862, 276). — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2Na_2C_2O_4 + 7H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3Na_2C_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + K_2C_2O_4 + 3H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 2K_2C_2O_4 + 3H_2O$. — $Al_2O_3.2C_2O_3 + MgC_2O_4 + 6H_2O$; — $Al_2O_3.2C_2O_3 + 3BaC_2O_4 + 9H_2O$ (COLLIN, *B.* 3, 315). — $Sc_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1447). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BUNSEN, BAHR, *A.* 137, 25; DELAFONTAINE, *Bl.* 5, 167; CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 294). — $Yt_2(C_2O_4)_3 + 4K_2C_2O_4 + 12H_2O$; — $Yt_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (CL., H.). — $Ce_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$. Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, *Bl.* 21, 540; vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). — $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (BAHR, BUNSEN). Unlöslich in Wasser (CLÈVE, HOEGLUND). Hält $9H_2O$ und bildet ein rothes Krystallpulver (CLÈVE, *J.* 1880, 305); — $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$; — $Er_2(C_2O_4)_3 + 4K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (CL., H.). — $Sm_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$. Gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Verliert bei 100° $6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 171); — $KSm(C_2O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag (CLÈVE). — $In_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ (WINKLER, *J.* 1867, 266). — $La_2(C_2O_4)_3 + 9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Yb_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (NILSON, *B.* 13, 1437). — TlC_2O_4 (KUHLMANN, *A.* 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei 15°; in 11,07 Thln. bei 100° (CROOKES, *J.* 1864, 254 u. 256). — $TlH.C_2O_4$

$+ H_2O$. Löslich in 18,73 Thln. Wasser von 15° (CROOKES). — $Tl_2(C_2O_4)_3$ (?) (WILLM, *Z.* 1865, 491); — $Tl_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6H_2O$ (STRECKER, *A.* 135, 212).

$Ti(C_2O_4)_2 + 12TiO_2 + 12H_2O$ (ROSE; vgl. HERMANN, *Z.* 1866, 404). — $Dp.C_2O_4 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). — $Sn.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Kann auch mit $3H_2O$ erhalten werden (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 465); — $Sn.C_2O_4$ (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei 18°; = 3,584 bei 23,5°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $Sn.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + H_2O$ (H., L.). Trikline Krystalle (R.). — $6SnO_2.C_2O_3.6H_2O$ (H., L.). — $Pb.C_2O_4$. Zerfällt beim Erhitzen in CO, CO_2, Pb_2O (vgl. MAUMENÉ, *Bl.* 13, 194). — $Pb.C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 2^1/_2 H_2O$ (REIS, *B.* 14, 1174). — $PbC_2O_4.2PbO$ (PELOUZE, *A*, 42, 206). — $PbC_2O_4 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ (P.); — $PbC_2O_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (P.). — $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLÈVE, *Bl.* 21, 122). — $Th(C_2O_4)_2 + 2K_2.C_2O_4 + 4H_2O$ (CLÈVE).

$As.K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (S., L., *A.* 105, 255). — $Sb_2O_3.(C_2O_3)_2 + H_2O$ (S., L.; SVENSSEN, *B.* 3, 314). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 10H_2O$ (Sv.); — $2Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 16H_2O$ (Sv.); — $Sb(C_2O_4)_2H + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$ (S., L.). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 9H_2O$ (Sv.). Krystallisirt mit $10H_2O$ (S., L.). Monokline Krystalle ? (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 463). — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ (Sv.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (Sv.); hält $12H_2O$, von denen es $6H_2O$ beim Trocknen verliert (S., L.); — $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2O$ (Sv.). — $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7^1/_2H_2O$ (S., L.); — $Bi(OH)C_2O_4 + ^1/_4H_2O$ (HEINTZ, *A.* 111, 205). — $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + H_2O$ (Sv.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 3K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.); — $BiK(C_2O_4)_2 + 5K_2C_2O_4 + 12H_2O$ (S., L.). — $Di_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $Di_2(C_2O_4)_3(NO_3)_2H_2 + 11H_2O$. Grofse Krystalle, erhalten durch Lösen von Didymoxalat in Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 43, 364).

$Cr(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG); löslich in $1^1/_3$ Thln. Wasser von 15° (BERLIN). — $Cr(NH_4)(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe Krystalle (BERLIN). — $10NH_3.Cr_2Cl_2(C_2O_4)_2$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 143). — Luteochromoxalat $(12NH_3.Cr_2)(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 28). — $CrNa_3(C_2O_4)_3 + 4^1/_2H_2O$. Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS, *J.* 1854, 393). — $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Blaue monokline Säulen (M.; R.; B.; SCH.); löslich in 5 Thln. Wasser von 15° (B.). *Darstellung.* Man kocht 19 Thle. $K_2Cr_2O_7$ mit 23 Thln. krystallisirtem neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT); — $CrK(C_2O_4)_2 + 4H_2O$. Rothe, monokline Krystalle. *Darstellung.* Durch Kochen von 19 Thln. $K_2Cr_2O_7$ mit 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3CaC_2O_4 + 18H_2O$. Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisirt mit $36H_2O$ in dunkelvioletten Nadeln (REECE, *C. r.* 21, 1116). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (R.). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ und mit $6H_2O$(?) (CLARKE, *B.* 14, 1640). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 2SrC_2O_4 + 12H_2O$. Schwarzgrüne Krystallkrusten; spec. Gew. = 2,155 bei 12,8° (CLARKE). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 18H_2O$. Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,570 (bei 6,8°) (CLARKE, *B.* 14, 1640). Krystallisirt auch mit $12H_2O$ (R.); spec. Gew. = 2,372 bei 27° (CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36) und mit $6H_2O$; spec. Gew. = 2,454 bei 23,9° (CLARKE). — $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2CrO_4 + 2BaC_2O_4 + 6H_2O$. Blassblaugrüne Nadeln (CLARKE). — $Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Grünes Pulver (PELIGOT, *A.* 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEEKAMP, *A.* 122, 115). In Wasser fast unlöslich. — $Ur(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4$ (RAMMELSBERG). — $(UrO_2).C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe Krystallkörner (P.). — $(UrO_2).C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Säulen (P.). — $(UrO_2).C_2O_4 + K_2.C_2O_4 + 3H_2O$. Gelbe, schiefe rhombische Säulen (EBELMEN, *A.* 43, 296).

$MnC_2O_4 + 2^1/_2H_2O$ (S., L.). Nach GORGEU (*J.* 1858, 245) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit $3H_2O$ in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heifsen Lösungen farblose Oktaëder mit $2H_2O$ erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hält es $2H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422—2,457 bei 21,7°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im CO_2-Strome reines MnO (LIEBIG, *A.* 95, 117). — $MnC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (S., L.); — $MnC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$; — $MnC_2O_4 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$; — $MnC_2O_4 + 5(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$; — $MnC_2O_4 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 8H_2O$ (S., L.). — $MnC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (S., L.). — $MnK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ (? S., L., *A.* 105, 254).

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, *M.* 1, 763. — $Fe.C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL, *J.* 1855, 465). Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heifsen Wassers (S., L.). Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen, bei Luftabschluss, in CO, CO_2 und FeO, dem nur wenig Eisen beigemengt ist (LIEBIG; BIRNIE, *R.* 2, 273). — $(NH_4)_2Fe(C_2O_4)_2 + 3H_2O$. Goldgelbe, kleine Krystalle.

Ist im feuchtem Zustande sehr unbeständig. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — $K_2.Fe(C_2O_4)_2 + 2H_2O$ (SOUCHAY, LENSSEN). Hält $1H_2O$ und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet beim Uebergiefsen mit Wasser Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxydoxalat ist in Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung auf 100° wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt. — $Fe_2(C_2O_4)_3.2Fe(OH)_3 + 4H_2O$ (bei 100°). Rothbrauner pulveriger Niederschlag. Hinterlässt beim Kochen mit Wasser das gelbbraune, unlösliche Salz $Fe_2(C_2O_4)_3.18Fe(OH)_3$. — $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Krystallisirt mit $4H_2O$ in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. = 1,7785 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 2,34 Thln.; bei 17° in 2,10 Thln.; bei 35° in 0,92 Thln.; bei 55° in 0,56 Thln.; bei 100° in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). — $Na_3Fe(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von 20° (BUSSY). Hält $5\frac{1}{2}H_2O$; spec. Gew. = 1,9731 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 3,08 Thln.; bei 17° in 1,69 Thln.; bei 50° in 1,18 Thln.; bei 100° in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). — $K_3Fe(C_2O_4)_3 + 3H_2O$. Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. = 1,4418 bei 17,5°. 1 Thl. Salz löst sich bei 0° in 21,37 Thln.; bei 17° in 14,97 Thln.; bei 50° in 2,76 Thln.; bei 100° in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.Fe(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Olivenbraun; krystallisirt schwer. 1 Thl. löst sich bei 21° in 1,09 Thln. Wasser (EDER, VALENTA). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$ (REECE). — $Fe_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 7H_2O$ und $+ 21H_2O$ (REECE). — $Co.C_2O_4 + 2H_2O$. Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,325 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Metall. — $CoC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $5NH_3.CoCl.C_2O_4$ (KROK, JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 18, 239). GIBBS, GENTH (*J.* 1857, 234) gaben diesem Salze die Formel $OH.Co.C_2O_4 + 5NH_3 + H_2O$. — $5NH_3.CoBr.C_2O_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 19, 67). — $Co(OH).C_2O_4 + (NH_4)_2SO_4 + 3NH_3$ (G., G.). — $Co_2(C_2O_3)_2 + 12NH_3 + 4H_2O$ (G., G.). — $Co(NO_2)(C_2O_4) + 5NH_3$ (G., G.; BRAUN, *A.* 132, 43). — $5NH_3.Co(NO_3).C_2O_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 23, 251). — $NiC_2O_4 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÖBEREINER; SCHNEIDER, *J.* 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,235 bei 18,5°/4° (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Nickel. Löst sich in koncentrirtem Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich, beim Stehen, ein grüner Niederschlag ab: $NiC_2O_4 + NH_3 + 3H_2O$ (WINCKELBLECH, *A.* 13, 278). (Trennung des Kobalt vom Nickel. LAUGIER, *Berz. J.* 1, 53). — $NiC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 6H_2O$ (RAMMELSBERG). — $NiC_2O_3 + CoC_2O_4 + 4NH_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (RAUTENBERG, *A.* 113, 360).

$Pd.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ und $+ 8H_2O$ (KANE). — $PtC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 4H_2O$. Kupferrothe Nadeln (S., L., *A.* 105, 256). — $PtCl_2(C_2O_4) + 4NH_3$ (GROS).

$Cu.C_2O_4 + H_2O$ (bei 100°) (HAUSSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 108). Hält nur $\frac{1}{2}H_2O$ bei 100° (LÖWE, *J.* 1860, 243). — $CuC_2O_4 + NH_3$ und $CuC_2O_4 + 2NH_3 + H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$ (GRAHAM, *A.* 29, 8). Trikline Krystalle (RAMMELSBERG). — $CuC_2O_4 + Li_2C_2O_4 + 2H_2O$ (TROOST, *J.* 1857, 141). — $CuC_2O_4 + Na_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). — $CuC_2O_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O$ (VOGEL). Blaue trikline Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsseitige Prismen des Salzes mit $4H_2O$ aus (V.; RAMMELSBERG). — $Ag_2C_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WÖHLER, *A.* 30, 4). — $Ag_2.C_2O_4 + 4NH_3$ (S., L.).

Trimethylsulfinoxalat $[S(CH_3)_3]_2C_2O_4 + H_2O$. Hygroskopische Tafeln (BROWN, BLAIKIE, *Bl.* 31, 413).

Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole: CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; 29, 486. Die Oxalsäureester werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodid in Ester der Säuren mit O_3 übergeführt. So entsteht aus Oxalsäurediäthylester, C_2H_5J und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: Diäthyloxalsäureäthylester $C(C_2H_5)_2.OH.CO_2.C_2H_5$. Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein Oxaminsäureester, mit überschüssigem Ammoniak erhält man Oxamid. — Oxalester und Alkoholbasen, s. Alkoholbasen. Die nichtflüchtigen Oxalester der (höheren) primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Kohlenwasserstoffe, CO_2 und Ameisenester (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 29, 489). $(C_8H_{17})_2C_2O_4 = C_8H_{16} + CO_2 + CHO_2.C_8H_{17}$.

Monomethylester (Methyloxalsäure) $C_3H_4O_4 = OH.C_2O_2.OCH_3$. *Bildung.* Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsäurediäthylester und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, *B.* 8, 1509). $(C_2H_5)_2C_2O_4 + KHO + CH_3.OH = (CH_3)K.C_2O_4 + 2C_2H_5.OH$. — Es krystallisirt in Blättchen.

Dimethylester $C_4H_6O_4 = C_2O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, *J.* 1874, 572).

Monokline Tafeln: Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 164,2° (REGNAULT); spec. Gew. = 1,1702 bei 50° (KOPP). Schmelzp.: 54,0°; Siedep.: 163,3 (kor.); spec. Gew. = 1,1479 bei 54°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 11991 (t-54) + 0,0_6 56231 (t-54)^2 + 0,0_7 22178 (t-54)^3$ (WEGER, *A.* 221, 86). Beim Einleiten von Chlor wird zunächst **Tetrachloroxalsäuredimethylester** $C_2O_4(CHCl_2)_2$ gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, *A.* 32, 49).

Behandelt man Oxalsäuredimethylester mit Chlor im Sonnenlichte, so resultirt **Perchloroxalsäuredimethylester** $C_2O_4.(CCl_3)_2$ (CAHOURS, *A.* 64, 313). Derselbe krystallisirt in Blättchen, zerfällt beim Durchleiten durch ein auf 300—400° erhitztes Rohr in CO und $COCl_2.[C_2O_4.C_2Cl_6 = CO + 3CO.Cl_2]$. Alkalien spalten in Oxalsäure, CO_2 und HCl. Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäureester. $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_2H_5.OH = C_2O_4(C_2H_5)_2 + 2CClO_2.C_2H_5 + 4HCl$.

Monoäthylester (Aethyloxalsäure) $C_4H_6O_4 = OH.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Oxaläther giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von $K.(C_2H_5).C_2O_4$ (MITSCHERLICH, *P.* 33, 332). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135°, lässt erkalten und destillirt die abgegossene Flüssigkeit, unter stark vermindertem Druck bei höchstens 140°. Das Destillat wird im Vakuum rektificirt (ANSCHÜTZ, *B.* 16, 2413).

Flüssig. Siedep.: 117° bei 15 mm. Spec. Gew. = 1,2175 bei 20°/4°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Oxaläther $C_2O_4(C_2H_5)_2$ und Ameisensäureäthylester. Wird von Wasser in Alkohol und Oxalsäure zerlegt.

$K.C_2H_5.C_2O_4$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Glühen in Oxaläther und Alkohol (HENRY, B. 5, 953).

Chlorid der Aethyloxalsäure $C_4H_5O_3Cl = (C_2H_5)O.C_2O_2.Cl$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $POCl_3$ (HENRY, *B.* 4, 599).

Siedep.: 140°; spec. Gew. = 1,2160 bei 16°. Besitzt alle Eigenschaften eines Säurechlorides. Liefert mit Phenylharnstoff: Phenylallophansäureester $NH(C_6H_5).CO.NH.CO_2.C_2H_5$ und Phenyloxalylharnstoff $CO\left\langle\begin{matrix}NH\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2$; mit s-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ entsteht glatt Diphenylparabansäure $CO\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2$. Phenylthioharnstoff erzeugt Oxalyldiphenyldithiobiuret $NH\left\langle\begin{matrix}CS.N(C_6H_5)\\CS.N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2$. Mit s-Diphenylthioharnstoff entsteht Thiocarbanilidthiooxanilid $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO.CS.NH(C_6H_5)$.

Perchloräthyloxalsäure $C_4HCl_5O_4 = OH.C_2O_2.C_2Cl_5$. *Bildung.* Bei der Zersetzung von Perchloroxalsäurediäthylester mit Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässerigem Ammoniak und Verdunsten im Vakuum erhält man reines perchloräthyloxalsaures Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 37, 73). — Sehr zerfliefsliche Nadeln.

$NH_4.(C_2Cl_5.C_2O_4)$. Zerfliefsliche Krystalle. — Das Natriumsalz löst sich in absolutem Alkohol.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid) $C_8Cl_{10}O_7 = C_2Cl_5.O.C_2O_2.O.C_2O_2.O.C_2Cl_5$. *Bildung.* Aus Perchloroxalsäurediäthylester und Weingeist (MALAGUTI).

Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässerigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Alkali übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

Diäthylester (Oxaläther) $C_6H_{10}O_4 = C_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* 700 g entwässerte Oxalsäure (= 1 kg krystallisirter Säure) werden mit 750—800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97—98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110—112° gestiegen ist. Dann giefst man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Uebergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das niedriger Siedende liefert bei der Rektifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlensaurem und oxalsaurem Diäthylester (LÖWIG, *J.* 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 27, 510; DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 296). — Man verfährt wie bei der Darstellung von Weinsäuredimethylester (s. d.) (ANSCHÜTZ, *B.* 16, 2414). — Man kocht gleiche Theile entwässerter Oxalsäure und Alkohol von 97% vier Stunden lang am Kühler, destillirt dann das Gemenge, bis das Thermometer auf 110° gestiegen ist, und giefst auf den Rückstand soviel Alkohol von 97%, wie überdestillirt ist. Man kocht wieder vier Stunden lang am Kühler und destillirt. Von 145—157° geht Ameisensäureester über; man verstärkt nun das Feuer und destillirt den Oxaläther möglichst rasch ab. Ausbeute: 56% der theoretischen Menge an Oxalsäure und 13,3% vom Gewichte der Oxalsäure an Ameisensäureester (SCHATZKY, *Ж.* 17, 88). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwäs-

serter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann, unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125—130°, den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (FITTIG, *Grundriss der org. Chemie*, 10. Aufl., S. 198).

Siedep.: 186,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (KOPP). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 27). Siedep.: 186,0° (kor.); spec. Gew. = 1,1030 bei 0° (WEGER, *A.* 221, 87). Spec. Gew. = 1,08563 bei 15°; = 1,07609 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 508). Siedep.: 85° bei 10,82 mm; 97° bei 20,52 mm; 113,1° bei 49,5 mm; 116,5° bei 63 mm; 119° bei 78 mm; 121,2° bei 98 mm (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck, S. 91). Wird durch heifses Wasser rasch gespalten. Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$. Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (EGHIS, *J.* 1871, 554; DEBUS, *A.* 166, 109). Eine Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (SALOMON). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlensäureester, neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren. Ebenso wirkt Natriumalkoholat. Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$.

$C_2O_4(C_2H_5)_2 + SnCl_4$ (LEWY, *J. pr.* 37, 480). Nadeln. Wird durch Wasser gespalten. — $C_2O_4(C_2H_5)_2 + TiCl_4$ und $+ 2TiCl_4$ (DEMARÇAY, *J.* 1873, 516).

Perchlordiäthylester $C_6Cl_{10}O_4 = C_2O_4(C_2Cl_5)_2$. *Darstellung.* Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (MALAGUTI, *A.* 37, 66; *J. pr.* 37, 430).

Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung: $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 = CO + CO.Cl_2 + 2CCl_3.COCl$. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsaures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und CO_2. Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I. $2C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 3C_2H_5.OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2HCl_3O_2 + C_8Cl_{10}O_7$ (Chloroxäthid) und II. $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 2C_2H_5.OH = (C_2Cl_5)H.C_2O_4 + C_2HCl_3O_2 + 2C_2H_5Cl$. Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w. gelöst bleiben. Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid ?). $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_2(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$.

Oxalsäuremethyläthylester $C_5H_8O_4 = CH_3O.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von $(CH_3).KSO_4$ mit $(C_2H_5)K.C_2O_4$ (CHANCEL, *J.* 1850, 469).

Siedep.: 160—170°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Dipropylester $C_8H_{14}O_4 = C_2O_4(C_3H_7)_2$. 1. Normalpropylester. Siedep.: 209—211°; spec. Gew. = 1,018 bei 22° (CAHOURS, *Bl.* 21, 77). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropylalkohol mit trockener Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschliefslich normales Dipropyloxalat gebildet (CAHOURS, DEMARÇAY, *B.* 9, 1610).

2. Isopropylester. Siedep.: 190° (ERLENMEYER, *A.* 139, 229).

Diisobutylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_2O_4(C_4H_9)_2$. Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (CAHOURS, *Bl.* 21, 358).

Monoisoamylester (Isoamyloxalsäure) $OH.C_2O_2.OC_5H_{11}$ (BALARD, *A. ch.* [3] 12, 309).

$Ca(C_5H_{11}.C_2O_4)_2 + 2H_2O$. Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_{11}O_4$. Blätter, in Wasser wenig löslich.

Diisoamylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$ (BALARD, *A. ch.* [3] 12, 309). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit (1 Mol.) Fuselöl auf 220—250° entstehen Oxalsäurediisoamylester, Aethylisoamyloxalat, CO, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und Weingeist (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 200). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (DELFFS, *J.* 1854, 26).

Diallylester $C_8H_{10}O_4 = C_2O_4(C_3H_5)_2$. *Darstellung.* Silberoxalat wird mit trockenem Aether und Allyljodid übergossen (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 288). — Siedep.: 206—207° bei 754 mm; = 215,5° (i. D. KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Spec. Gew = 1,055 bei 15,5° (H., C., *A.* 102, 294).

Oxalsäureester der Glykole existiren nicht. Methylenjodid und Silberoxalat setzen sich um in AgJ, Trioxymethylen, CO und CO_2 (BUTLEROW, *A.* 111, 248) — Aethylenjodid und $Ag_2C_2O_4$ geben AgJ, C_2H_4 und CO_2 (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). Ebenso wirken $C_2H_4.Br_2$ und $C_3H_6.Br_2$ (KARETNIKOW, *Ж.* 9, 117). $C_3H_6.Br_2 + Ag_2.C_2O_4 = 2AgBr + C_3H_6 + 2CO_2$. Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole: LORIN, *A. ch.* [4] 29, 367 und 30, 447.

Ein Anhydrid und Chlorid der Oxalsäure existiren nicht. PCl_3 und PCl_5 wirken auf krystallisirte Oxalsäure einfach wasserentziehend (HURTZIG, GEUTHER, *A.* 111, 170).

$PCl_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$. — Acetylchlorid und Kaliumoxalat setzen sich um nach der Gleichung: $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO + CO_2$ (HEINTZ, *J.* 1859, 279).

2. Säuren $C_3H_4O_4$.

1. **Malonsäure** $CH_2(CO_2H)_2$. *Vorkommen.* In den Runkelrüben; sammelt sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate in Zuckerfabriken an (LIPPMANN, *B.* 14, 1183). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Aepfelsäure (DESSAIGNES, *A.* 107, 251) oder von (roher) Fleischmilchsäure (DOSSIOS, *Z.* 1866, 449) mit $K_2Cr_2O_7$. Bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit kalter $KMnO_4$-Lösung (BERTHELOT, *A. Spl.* 5, 97) und von Hexabrommethyläthylketon mit rauchender Salpetersäure (DEMOLE, *B.* 11, 1714). $CBr_3.CO.CH_2.CBr_3 + O + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CO_2 + 6HBr$. Beim Kochen von Barbitursäure mit Kali (BAEYER, *A.* 130, 143). Beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien oder Salzsäure (KOLBE, *A.* 131, 349; H. MÜLLER, *A.* 131, 352). Aus β-Dichlorakrylsäureester und Silberoxyd bei 125° (WALLACH, HUNÄUS, *A.* 193, 25). $CCl_2:CH.CO_2.C_2H_5 + Ag_2O + H_2O = CO_2H.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2AgCl$. Beim Kochen von Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ mit Baryt (S. 555). — *Darstellung.* Man kocht Chloressigsäureäthylester (oder Bromessigester) (FRANCHIMONT, *B.* 7, 216) mit reinem Cyankalium und Alkohol (von 65—70%) 3—4 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übersättigt und im Wasserbade fast zur Trockene verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt dieselbe durch allmähliches Uebergiefsen mit rauchender HCl bei 100°. Die gebildete Malonsäure wird mit Aether ausgeschüttelt (PETRIEW, *Ж.* 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in 200 g H_2O, neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von 98%) hinzu und erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum konc. Salzsäure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und NH_4Cl abgegossene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 33, 574). — CONRAD (*A.* 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cyanessigsäure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange NH_3 entweicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit $CaCl_2$ heifs gefällt und der Niederschlag durch die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vrgl. GRIMAUX, TCHERNIAK, *Bl.* 31, 338; MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326).

Blättchen (trikline Tafeln) (HAUSHOFER, *J.* 1880, 781). Schmilzt bei 132° (HEINTZEL, *A.* 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in CO_2 und Essigsäure. Verbrennungswärme für 1 g = 1,960 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 301). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 139,37 Thln. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 33, 423). Löslich in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53), schon in der Kälte, zwei Moleküle CO_2 (FRANCHIMONT, *R.* 3, 422). Beim Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf 100° entstehen Tribromessigsäure, CO_2, HBr und Bromoform (BOURGOIN, *Bl.* 34, 216) (vrgl. Brommalonsäure). Kaliummalonat entwickelt bei der Elektrolyse fast nur Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, *Bl.* 33, 417). Silbermalonat liefert beim Kochen mit Dichloressigsäure Fumarsäure $C_4H_4O_4$. Die Malonsäure, und ebenso ihre Ester sind, ganz wie der Acetessigester, sehr geneigt, Kondensationsprodukte zu bilden. Namentlich verbindet sich die Malonsäure, leicht und unter Wasseraustritt, mit Aldehyden. So entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Malonsäureester, Aldehyd und Essigsäureanhydrid (als wasserentziehendes Mittel) Aethylidenmalonsäureester $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. Ebenso entsteht aus Malonsäureester, Benzaldehyd und Eisessig: Benzalmalonsäureester $C_6H_5.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$. Wendet man freie Malonsäure, statt der Ester an, so gelingt es zwar, mit Benzaldehyd (und Eisessig) freie Benzalmalonsäure darzustellen. Aber mit Acetaldehyd oder Propionaldehyd erhält man nur Zersetzungsprodukte der zunächst gebildeten Malonsäurederivate. Das Gemenge von Propionaldehyd, Malonsäure und Essigsäure liefert z. B. nicht Propylidenmalonsäure, sondern sofort Propylidenessigsäure, infolge geringer Beständigkeit von zunächst entstandener Propylidenmalonsäure. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$. Mit Aceton, Malonsäure und Eisessig erfolgt keine Kondensation (KOMNENOS, *A.* 218, 168). Aber auch die alkylirten Malonsäuren reagiren nicht auf Aldehyde; Aethylmalonsäureester $C_2H_5.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert mit Acetaldehyd (oder Benzaldehyd) und Salzsäuregas kein Kondensationsprodukt (CLAISEN, CRIMSON, *A.* 218, 144; KOMNENOS). Eine Reihe von Reaktionen der Malonsäure ist beim Diäthylester beschrieben.

Salze: FINKELSTEIN, *A.* 133, 338; HAUSHOFER, *J.* 1881, 699. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze. — $Na.C_3H_3O_4 + 1/2H_2O$ (F.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in trimetrischen Prismen (SHADWELL, *J.* 1881, 699).

— $Na_2.C_3H_2O_4 + H_2O$ (MULDER, *Bl.* 29, 532). — $K.C_3H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (F.). Krystallisirt wasserfrei in kleinen, monoklinen Prismen (H.). — $K_2.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Monokline (?) Krystalle (MILLER). Krystallisirt mit $1H_2O$ in monoklinen, kurzen Prismen (H.). — $Mg.C_3H_2O_4$ krystallisirt mit $\frac{1}{2}$, 1 und $2H_2O$. — $Ca.C_3H_2O_4 + 1\frac{3}{4}H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ und krystallisirt monoklin (H.). — $Ba.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, das andere Mol. Krystallwasser entweicht nicht bei 150° (charakt.) (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 84). — $Zn.C_3H_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (F.). Krystallisirt monoklin mit $2H_2O$ (H.). — $Cd.C_3H_2O_4$ (F.). Hält $4H_2O$ und krystallisirt monoklin (H.). Krystallisirt mit $12H_2O$ triklin (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). $Pb.C_3H_2O_4$. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — $Mn.C_3H_2O_4 + 2H_2O$ (F.). Trimetrische Krystalle (H.). — $Co.C_3H_2O_4 + 2H_2O$ (F.). Krystallisirt monoklin (H.). — $Ni.C_3H_2O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_3H_2O_4 + 3\frac{3}{4}H_2O$. Hält $3H_2O$ und krystallisirt trimetrisch (H.). — $Cu.C_3H_2O_4 + CuO$. — $Ag_2.C_3H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

Dimethylester $C_5H_8O_4 = C_3H_2O_4(CH_3)_2$. Siedep.: 175—180°; spec. Gew. = 1,135 bei 22° (OSTERLAND, *B.* 7, 1286). Siedep.: 181,5 (kor.); spec. Gew. = 1,16028 bei 15°; = 1,15110 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 509).

Monoaethylester $C_5H_8O_4 = OH.C_3H_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Malonsäurediäthylester wird mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, *B.* 7, 1572). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g Malonsäurediäthylester in 100 ccm absoluten Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von 8,7 g KOH in 100 ccm absoluten Alkohol. Man lässt stehen bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden ist, kocht dann auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt malonsaures Kalium (M. FREUND, *B.* 17, 780).

Das Kaliumsalz $C_5H_7O_4.K$ krystallisirt aus absolutem Alkohol in grofsen, platten Nadeln. Versetzt man seine wässerige Lösung (bei 70—80°) mit Brom, so entstehen KBr, CO_2 und Bromessigsäureester (F.). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit PCl_5 entsteht das **Chlorid** $C_2H_5.C_3H_2O_3.Cl$, eine bei 170—180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

Diäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_3H_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* 150 g Calciummalonat werden mit 400 g absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Digeriren und nochmaligem Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Wasserbade, neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na_2CO_3 und fällt mit Wasser (CONRAD, *A.* 204, 126). — Man neutralisirt die Lösung von 250 g Chloressigsäure in 500 g Wasser mit 187 g K_2CO_3, giebt 175 g KCN hinzu und erwärmt auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion. Dann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die Salzmasse eintauchendes Thermomoter 135° anzeigt. Man lässt, unter fortwährendem Rühren, erkalten, übergiefst die Masse mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes an Alkohol und sättigt mit HCl. Nach dem Erkalten giefst man in Eiswasser, fügt etwas Aether hinzu, hebt die leichtere Schicht ab und rektificirt sie nach dem Trocknen über $CaCl_2$ (VENABLE, CLAISEN, *A.* 218, 131). — Flüssig. Siedep.: 197,7 bis 198,2° (kor.); spec. Gew. = 1,06104 bei 15°; = 1,05248 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 508). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in CO_2 und Essigsäureester (HJELT, *B.* 13, 1949). Im Malonsäureester können 2 Atome Wasserstoff durch Natrium vertreten werden (ganz wie im Acetessigäther) (CONRAD). Beim Erwärmen von Dinatriummalonsäureester mit $CHCl_3$ entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxyglutakonsäureesters $C_7H_3O_8(C_2H_5)_4$. Beim Behandeln der Natriumverbindung des Malonsäureesters mit einem Gemenge von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht nicht Allylisobutylmalonsäure $C_{10}H_{16}O_4$, sondern eine Säure $C_{10}H_{14}O_4$. Mit Jod liefert die Mononatriumverbindung Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ und die Dinatriumverbindung Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$. Chlor wirkt leicht auf Malonsäurediäthylester ein und erzeugt Chlormalonsäureester. Auch gegen Aldehyde verhält sich der Malonsäureester wie der Acetessigester. Beim Sättigen eines Gemenges von Malonsäureester und Benzaldehyd mit Salzsäuregas entsteht Benzylidenmalonsäureester $C_{10}H_6O_4(C_2H_5)_2$. — Darstellung der Verbindung $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$: CONRAD, *A.* 204, 129. — $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Wird erhalten durch Fällen von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumalkoholat (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2782). Sehr leicht zersetzbar.

Chlormalonsäure $C_3H_3ClO_4 = CHCl(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester (s. d.) entsteht beim Einleiten von Chlor in Malonsäureester. — *Darstellung.* Man giefst 19 g Chlormalonsäurediäthylester in eine kaltgehaltene Lösung von 25 g KOH in 200 g absoluten Alkohol. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die durch HCl angesäuerte Lösung mit Aether ausgeschüttelt (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 605).

Glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 133°. Zerfliefst an der Luft. Leicht

löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 180° in CO_2 und Chloressigsäure. — Das Kaliumsalz wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, dessen Lösung in Salpetersäure, beim Erwärmen, AgCl abscheidet.

Diäthylester $C_7H_{11}ClO_4 = CHCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Malonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 219).

Flüssig. Siedep.: 221°. Spec. Gew. = 1,185 bei 20°/15°. Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird von kochender Salzsäure nur sehr langsam zersetzt, unter Bildung von Glykolsäure (?) und CO_2. Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure $C_3H_4O_5$. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Chlormalonsäureamid und beim Erhitzen mit Anilin Anilidomalonylanilid $NH(C_6H_5).CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° wird Imidomalonylamid $NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$ gebildet. Giebt mit Natriumalkoholat das Salz $CClNa(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, *A.* 209, 243), welches aus der alkoholischen Lösung durch Ligroïn gefällt werden kann (BISCHOFF, *B.* 16, 1045). Die Natriumverbindung des Esters zerfällt beim Erhitzen in NaCl und Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$.

Monobrommalonsäure $C_3H_3BrO_4 = CHBr(CO_2H)_2$. Beim Bromiren einer wässerigen (oder ätherischen) Malonsäurelösung entstehen CO_2 und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trägt man gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in $CHCl_3$ ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten, wird Dibrommalonsäure, in wässeriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PETRIEW, *Ж.* 10, 65).

Zerfliefsliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Digeriren mit Silberoxyd in AgBr und Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag.C_3H_2BrO_4$. Lange Nadeln. Bildet sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung. — $Ag_2.C_3HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibrommalonsäure $C_3H_2Br_2O_4 = CBr_2(CO_2H)_2$. (PETRIEW). Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in $CHCl_3$ und CS_2. Schmelzp.: gegen 126°. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in HBr und Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$.

Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Zersetzt sich in der Wärme. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Nitrosomalonsäure $C_3H_3NO_5 = N(OH).C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei vierstündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* 131, 292). Man säuert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune Flocken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. Der Aethylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 211). Mesoxalsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* 16, 608, 1621). $(OH)_2.C(CO_2H)_2 + NH_3O = C_3H_3NO_5 + 2H_2O$. Um die freie Säure zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz mit HCl.

Prismatische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei etwa 126°. Spaltet, beim Behandeln mit kalter, konc. Salzsäure, Hydroxylamin ab (CERESOLE, *B.* 16, 1134). Zerfällt beim Kochen mit Wasser vollständig in Kohlensäure und Blausäure: $C_3H_3NO_5 = 2CO_2 + CNH + H_2O$. Die trockene Säure explodirt beim Erhitzen. Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen (Alkali-)Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Salze: BAEYER. — $K_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Glasglänzende, monokline Prismen (C., B.). In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch Alkohol in Oeltropfen gefällt, die beim langsamen Erstarren Blätter bilden. — $Pb.C_3HNO_5 + H_2O$. Niederschlag. — $Ag_2.C_3HNO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Verliert das Krystallwasser nicht bei 110°.

Diäthylester $C_7H_{11}NO_5 = C_3HNO_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man leitet N_2O_3 in eine Lösung von 16 g Malonsäurediäthylester und 2,3 g Natrium in Alkohol und fällt dann mit Wasser. Der meiste Nitrosomalonsäureester wird gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether (CONRAD, BISCHOFF). — Gelbes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Nicht unzersetzt destillirbar. Spec. Gew. = 1,149 bei 15°. Unlöslich in CS_2, löslich in Alkohol und Aether; löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. In dem Ester kann ein Wasserstoffatom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden. Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

2. **Carbacetoxylsäure** $C_3H_4O_4$ (?). *Bildung.* Soll nach WICHELHAUS (*A.* 143, 7) beim Behandeln von β-Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach KLIMENKO, (*B.* 3, 468; 5, 477) wird sie beim Kochen von α_2-Dichlorpropionsäureäthylester mit Baryt erhalten, was BECKURTS und OTTO (*B.* 10, 2039) nicht bestätigt fanden. Sie soll auch beim Behandeln von α_2-Dichlorpropionsäureester mit Silberoxyd und Wasser, in der Kälte, entstehen. (KLIMENKO, *B.* 7, 1406). — Syrup. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln mit HJ in Brenztraubensäure über (W., *A.* 144, 351). Einbasische Säure.

Ag.Ā. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

3. Säuren $C_4H_6O_4$.

1. **Bernsteinsäure** (Aethylenbernsteinsäure) $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Bernstein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, *J.* 1847/48, 499). In Pflanzen: im Kraut von Lactuca sativa und virosa (KÖHNKE, *Berz. Jahresb.* 25, 443); im Wermuth (ZWENGER, *A.* 48, 122; vergl. dagegen LUCK, *A.* 54, 118); im blühenden Kraut von Chelidonium majus (?) (ZWENGER, *A.* 114, 350); in Papaver somniferum (WALZ, *J.* 1860, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 9, 982). Findet sich in Ausschwitzungen auf der Rinde des Maulbeerbaumes, vielleicht als Gährungsprodukt der in Maulbeerbäumen vorkommenden Aepfelsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 3, 136). Im Thierkörper: in Echinococcenbälgen (HEINTZ, *A.* 76, 369); in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, *A.* 98, 28). Im Harn des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER). Wurde von BRIEGER (*H.* 5, 368) in einem jauchigen, pleuritischen Exsudate beobachtet.

Bildung. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit Salpetersäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 90; 37, 292), japanesischem (STHAMER, *A.* 43, 346) oder Bienenwachs (RONALDS, *A.* 43, 356), Wallrath (RADCLIFF, *A.* 43, 351), Sebacin- und Azelaïnsäure (ARPPE, *A.* 95, 242 u. *J.* 1864, 377). Bei der Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 74, 361) oder mit Brom bei 210° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283). Bei der Alkoholgährung des Zuckers (SCHMIDT, *J.* 1847/48, 466; PASTEUR, *A.* 105, 264). Bei der Gährung des äpfelsauren Calciums mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; *J.* 1850, 376) oder mit Hefe (LIEBIG, *A.* 70, 104, 363). Entsteht auch bei der Gährung von anderen organischen Substanzen durch Spaltpilze (FITZ). Bei der Reduktion von Aepfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMITT, *A.* 114, 106; DESSAIGNES, *A.* 115, 120) oder von Fumar- und Maleïnsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Bei der Gährung von Ammoniumtartrat durch Fäulnissbakterien (F. KÖNIG, *B.* 14, 211). Beim Zerlegen von Aethylencyanid mit Alkalien oder Säuren (SIMPSON, *A.* 118, 375). Aus β-Chlorpropionsäureäthylester mit KCN und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). Durch Behandeln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 12, 2212) mit Natriumamalgam. Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6$ zerfällt bei 160° in CO_2 und Bernsteinsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2162). Beim Schmelzen von arabischem Gummi, Milchzucker (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76) oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessigsäure und Silber bei 130° (STEINER, *B.* 7, 184). $2C_2H_3BrO_2 + 2Ag = C_4H_6O_4 + 2AgBr$. Bei der Fäulniss des Fleisches (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 649) oder der Leber (EKUNINA, *J. pr.* [2] 21, 479). — *Darstellung.* Die in der Medicin (meist als Ammoniaksalz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirniss). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässerigen, sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl" schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässerigen Schicht des Destillats vereinigt und abgedampft. Die erhaltenen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisirt man die Säure aus Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Calcium (Vogelbeersaft): LIEBIG, *A.* 70, 104, 363; KOHL, *J.* 1855, 466. — Darstellung aus Weinsäure. Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisirt mit NH_3, verdünnt die Lösung auf 40 l, fügt hierauf 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat, sowie einige Gramme $CaCl_2$ hinzu und versetzt mit 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und mehrtägiges Stehenlassen bereitet. Die Masse bleibt, bei 25—30° und möglichst beschränktem Luftzutritt, 6—8 Wochen lang stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Dann dampft man ein, klärt mit Eiweifs und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden

alkalischen Reaktion und Entfernung allen Ammoniaks. Beim Eindampfen krystallisirt dann bernsteinsaurer Kalk (FR. KÖNIG, *B.* 15, 172).

Monokline Säulen. Schmilzt bei 180° und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). Verbrennungswärme für 1 g = 3,019 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 302).

100 Theile Wasser lösen (BOURGOIN, *Bl.* 21, 110)

bei 0°	2,88 Thle.	bei	40,5°	15,37 Thle.
„ 8,5°	4,22 „	„	48°	20,28 „
„ 14,5°	5,14 „	„	78°	60,78 „
„ 27°	8,44 „	„	100°	120,86 „
„ 35,5°	12,29 „	„		

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, *A.* 142, 146). Bei 15° sind in 100 Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90% 11,004 Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). — Zerfällt in wässeriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Propionsäure. Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, *A.* 119, 173). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes werden Heptyliden C_7H_{12} (Siedep.: 115—125°), phenolartige Körper ($C_9H_{12}O$ Siedep.: 190—200° u. a.), Isobutylphenylketon $C_4H_9.CO.C_6H_5$ (?) (Siedep.: 215—225°) u. a. Körper erhalten (FUNARO, *G.* 11, 274). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Wird von $KMnO_4$ in neutraler Lösung zu CO_2 und Oxalsäure (BERTHELOT, *A. Spl.* 6, 186), in saurer Lösung völlig zu CO_2 oxydirt (SOROKIN, *Ж.* 11, 383). Konc. wässeriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am — Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlensäure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, *A.* 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei der Elektrolyse völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und CO_2 auf (BOURGOIN, *Bl.* 21, 1695). Beim Erhitzen von Aldehyden mit bernsteinsaurem Natrium (und Natriumacetat) entstehen γ-Oxysäuren. $C_6H_{13}.CHO + C_2H_4(CO_2Na)_2 = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$. Bei der Destillation von bernsteinsaurem Natrium mit P_2S_3 wird Thiophen C_4H_4S gebildet. — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 195.

Bestimmung der Bernsteinsäure. Bernsteinsaure Alkalien werden durch $BaCl_2$, in der Siedehitze, sofort und völlig gefällt. Man löst den mit heifsem Wasser gewaschenen Niederschlag in HCl und bestimmt den gelösten Baryt als $BaSO_4$ (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536).

Salze: DÖPPING, *A.* 47, 253; FEHLING, *A.* 49, 154. Brechungsvermögen des neutralen Lithium- und Natriumsalzes: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344.

$NH_4.C_4H_5O_4$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. — $(NH_4)_2.C_4H_4O_4$. — $Na.C_4H_5O_4$. Trikline Krystalle. — $Na.C_4H_5O_4 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG). — $Na_2.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. Monokline Säulen (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 467). — $K.C_4H_5O_4 + 2H_2O$ (D.; SALZER). Krystallisirt auch wasserfrei (F.). — $K.C_4H_5O_4 + C_4H_6O_4$. — $K_2.C_4H_4O_4 + 3H_2O$. Zerfliefsliche Täfelchen oder trimetrische Krystalle (SALZER, *B.* 16, 3025). Hält $2H_2O$ (?) (D.). — $Be.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Be.C_4H_4O_4 + Be(OH)_2 + 2H_2O$ (ATTERBERG). — $Mg.C_4H_4O_4 + 6H_2O$. — $Mg.C_4H_4O_4 + K_2.C_4H_4O_4$ (D.). — $Ca(C_4H_5O_4)_2 + 2H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_4$. Scheidet sich in der Hitze mit $1H_2O$ und in der Kälte mit $3H_2O$ in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser. — $Sr.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (HANDL, *J.* 1859, 279). — $Ba.C_4H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in NH_3 und in Weingeist. — $Zn.C_4H_4O_4$. — $Zn.C_4H_4O_4 + 3NH_3$ (LUTSCHAK, *B.* 5, 31). — $Cd.C_4H_4O_4$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Yt_2(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$ (? — CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $La_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$ (CZUDNOWICZ; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). — $Ce.C_4H_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Er_2(C_4H_4O_4)_3 + 9H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND). — $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° $2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Pb.C_4H_4O_4$. — $Pb.C_4H_4O_4 + 2PbO$ (F. KRUG). $Mn.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. Trikline Krystalle (HANDL). — $Fe(OH).C_4H_4O_4$. Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von MnO, ZnO, NiO, CoO). — Das Kobaltsalz krystallisirt monoklin (HANDL). — $Ni.C_4H_4O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_4$ (bei 200°). — $Cu.C_4H_4O_4 + 2NH_3$ und $+ 4NH_3$ (SCHIFF, *A.* 123, 45). — $Ag_2.C_4H_4O_4$.

Dimethylester $C_6H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 195,2° (i. D.); spec. Gew. = 1,1162 bei 18°/0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 10030.t + 0,0_6 27596.t^2$

$+ 0,0_8 53698 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 88). Schmelzp.: 18,5°; Siedep.: 195,3° (kor.); spec. Gew. = 1,12611 bei 15°; = 1,11718 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 516).

Monoäthylester $C_6H_{10}O_4 = H.C_4H_4O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäurediäthylester mit Wasser, neutralisirt mit Baryt, verdunstet zur Trockene und zieht mit absolutem Alkohol aus. Durch wenig Aether fällt man das in Lösung gegangene Baryumsuccinat.

Syrup, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren. — $Ag.C_6H_9O_4$. Nicht krystallisirbar. Schwer löslich.

Diäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING). — Man kocht zwei Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 20 Thln. Bernsteinsäure, 8 Thln. Alkohol (93%) und 1 Thl. Schwefelsäure (EGHIS, *B.* 6, 1178).

Siedep.: 217,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0718 bei 0°, = 1,0475 bei 25,5° (KOPP, *A.* 95, 327). Siedep.: 215,4° (kor.); spec. Gew. = 1,0596 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_2 10354 . t + 0,0_6 40999 . t^2 + 0,0_8 38411 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 89). Siedep.: 216,5° (kor.); spec. Gew. = 1,04645 bei 15°, = 1,03832 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 515). Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäurediäthylester $C_8H_6O_4(C_2H_5)_2$. Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernsteinsäure, etwas Bernsteinsäureanhydrid $C_2H_5.Br$ u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692; 14, 340). Mit 2 Mol. Brom erhält man wesentlich Mono- und Dibrombernsteinsäure (SCHACHERL, *B.* 14, 637). — Verhalten gegen Aethyljodid und Zink: CLAUS, *A.* 141, 55.

Verbindungen. $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 1$, 2 und 4 $TiCl_4$ (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 130).

Methyläthylester $C_7H_{12}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid (KÖHLER, *A.* 221, 88). — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 208,2° (kor.); spec. Gew. = 1,0925 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 91446 . t + 0,0_5 16461 . t^2 + 0,0_9 15924 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 88).

Diisopropylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_4O_4(C_3H_7)_2$. Siedep.: 228° bei 761 mm; spec. Gew. = 1,009 bei 0°, = 0,997 bei 18,5° (SILVA, *A.* 154, 255).

Diisobutylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_4H_4O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 264,8—265,8° (kor.); spec. Gew. = 0,97374 bei 15°, = 0,96670 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 519).

Diisoamylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 289,9° (kor.) bei 728 mm; spec. Gew. = 0,9612 bei 13°. Erstarrt nicht bei — 16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA, *B.* 12, 1699).

Dicetylester $C_{36}H_{70}O_4 = C_4H_4O_4(C_{16}H_{33})_2$. Blättchen. Schmelzp.: 58° (TIUTSCHEW, *J.* 1859, 406).

Neutraler Aethylenester $C_6H_8O_4 = C_4H_4O_4.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen des sauren Aethylenesters auf 300° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 296).

Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation. — Vermittelst Aethylenbromids dargestelltes Aethylensuccinat siedet bei 212° (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207).

Saurer Aethylenester $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure auf 195—200° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293).

Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Geht bei 300° in den neutralen Ester über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von $Ag_2.C_6H_8O_5$, dem wenig $Ag.C_6H_9O_5$ beigemischt ist.

Succinin $C_7H_{10}O_5 = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin werden auf 200° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1856, 602; FUNARO, DANESI, *J.* 1880, 799). — Fast farblose, halbfeste Masse, die über H_2SO_4 oder bei 100° gummiartig wird. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Aether. Wird sehr leicht verseift, durch verdünnte Säuren, ätzende und kohlensäure Alkalien. Wird bei längerem Kochen mit Bleioxyd gespalten.

Glycerinbernsteinsäure. *Bildung.* Gleiche Aequivalente Glycerin und Bernsteinsäure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — Brauner Syrup, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist schleimig, in Wasser und auch etwas in Weingeist löslich und äufserst leicht zersetzbar.

Milchsäurebernsteinsäurediäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5O.C_4H_4O_2.OCH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters, α-Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *J.* 1861, 378).

Flüssig. Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,119 bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser in Alkohol, Bernsteinsäure und Milchsäure.

Bernsteinsäuredimilchsäurediäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_4H_4O_2(C_3H_4O_3.C_2H_5)_2$.

Bildung. Aus Kaliumsuccinat, α-Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 101). Aus Milchsäureäthylester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.: 300—304° bei 729,6 mm (WISLICENUS).

Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid) $C_4H_4O_2.Cl_2$ = $COCl.CH_2.CH_2.COCl$. *Darstellung.* Aus Bernsteinsäure und (etwas über) 2 Mol. PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destillirt das unter 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroïn, das Succinylchlorid aus. Beigemengtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroïn gelöst (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208).

Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,39. Erstarrt bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Krystallen (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure. Mit Zinkäthyl entsteht das Anhydrid (Lakton) der γ-Diäthyloxybuttersäure $C_8H_{16}O_3$. Mit viel PCl_5 entstehen zwei Chloride C_4Cl_6O (s. Dichlormaleïnsäure $C_4H_2Cl_2O_4$). Bei weniger PCl_5 entsteht zunächst Dichlormaleïnsäurechlorid. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid entstehen Fumarsäurechlorid, Chlorfumarsäurechlorid und wenig Dichlormaleïnsäurechlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24).

Bernsteinsäureanhydrid $C_4H_4O_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} \!\!>\! O$. *Bildung.* Beim anhaltenden Erhitzen der Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit P_2O_5 (D'ARCET, *A. ch.* [2] 58, 282). Aus Bernsteinsäure und 1 Mol. PCl_5 oder aus Benzoylchlorid und Natriumsuccinat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Aus Acetylchlorid und Baryumsuccinat oder aus Succinylchlorid und Natriumacetat (HEINTZ, *J.* 1859, 279). Aus Bernsteinsäureester und Benzoylchlorid bei 250° (KRAUT, *A.* 137, 254). $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_7H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureester). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 8); aus Bernsteinsäure und Succinylchlorid bei 110 bis 120°; aus Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—150° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). Beim Erwärmen von 7 Thln. Succinylchlorid mit 4 Thln. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 16). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 194). Man destillirt Bernsteinsäure und rektificirt das Destillat (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 433). Zur Reinigung krystallisirt man das Anhydrid aus $CHCl_3$ um (ANSCHÜTZ).

Lange Nadeln (aus absolutem Weingeist). Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *B.* 14, 2788). Schmelzp.: 119,6° (KRAUT). Siedep.: 255—257° (ANSCHÜTZ). Sehr wenig löslich in Aether. Krystallisirt unverändert aus absolutem Alkohol; geht aber bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in Bernsteinsäuremonoäthylester über. — Verhalten zu BaO_2: BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

Chlorbernsteinsäure $C_4H_5ClO_4$ = $CO_2H.CH_2.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fumarsäure (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 642) oder Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 15, 1074) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100°.

Krystalle. Schmelzp.: 151,5—152°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Eisessig, sehr schwer in $CHCl_3$.

Anhydrid $C_4H_3ClO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHCl.CO \end{matrix} \!\!>\! O$. *Darstellung.* Man erhitzt Chlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° und destillirt das Produkt im Vakuum (ANSCHÜTZ, BENNERT).

Schmelzp.: 40—41°. Siedet bei 125—126° bei 11—12 mm, und bei 130—131° bei 14—15 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in HCl und Maleïnsäureanhydrid. Verbindet sich mit Wasser zu Chlorbernsteinsäure.

Perchlorbernsteinsäurediäthylester $C_8Cl_{14}O_4$ = $C_4Cl_4O_4.(C_2Cl_5)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Bernsteinsäurediäthylester an der Sonne (CAHOURS, *A.* 47, 294).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116—120°. Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure, Trichloressigsäure- und Chlorosuccäther (= Trichlorpropionsäureäthylester?) $C_3H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. In gleicher Weise wirkt koncentrirte Kalilauge ein. Leitet man Ammoniakgas über Perchlorbernsteinsäureester, so entstehen Trichloracetamid, NH_4Cl und das Ammoniaksalz der Tetrachlorcyanpropionsäure(?) (Chlorazosuccsäure). $C_4Cl_4O_4(C_2Cl_5)_2 + 8NH_3 = 2C_2Cl_3O.NH_2 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4NO_2.NH_4$.

Monobrombernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$ = $CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei 180° (KEKULÉ, *A.* 117, 125). Aus Aepfelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (KEKULÉ, *A.* 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder Traubensäure und rauchender HBr bei 100—120° (KEKULÉ, *A.* 130, 30). Aus Fumarsäure und rauchender HBr bei 100° (FITTIG, *A.* 188, 88). — *Darstellung.* Man erhitzt je 1 g Fumarsäure mit 4 ccm (bei 0° gesättigter) rauchender HBr auf 100° (FITTIG). — Je 5 g Bernsteinsäure, 2,5 ccm Brom und 5 ccm Chloroform werden acht bis neun Stunden

lang auf 155—160° erhitzt. Das Produkt löst man in 4 Thln. heifsem Wasser und filtrirt von der schwerer löslichen Dibrombernsteinsäure ab (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 277). — Beim Erhitzen von 5 g Bernsteinsäure mit 2,5 ccm Brom und 40 ccm Wasser (CARIUS, *A.* 129, 8) wird wenig Brombernsteinsäure erhalten. Es bilden sich dabei $CHBr_3, C_2HBr_5$ u. a. Produkte (ORLOWSKY). — Man erhitzt 1 Mol. Bernsteinsäurediäthylester mit 2 Mol. Brom auf 130—140°; es entstehen gleiche Mengen Mono- und Dibrombernsteinsäure (SCHACHERL, *B.* 14, 637). — Man lässt zu einem Gemenge von 2 Mol. Bernsteinsäure und (ein Atom) rothem Phosphor (9 Atome) Brom tropfen (HELL, *B.* 14, 892).

Kleine Krystalle (stumpfe Quadratoktaëder?). Schmelzp.: 159°. Löst sich in 5,2 Thln. Wasser bei 15,5°. Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt beim Kochen mit Silberoxyd in AgBr und Aepfelsäure. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in HBr und Fumarsäure $C_4H_4O_4$. — Das Silbersalz zersetzt sich, schon in der Kälte, unter Abscheidung von AgBr.

Diäthylester $C_8H_{13}BrO_4 = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 225—226° (ORLOWSKY). Giebt beim Kochen mit alkoholischem KCy Cyanbernsteinsäureester.

Anhydrid $C_4H_3BrO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHBr.CO \end{matrix}\!\!>\!O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Brombernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 643).

Schmelzp.: 30—31°. Siedep.: 137° bei 11 mm. Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt auch bei — 18° nicht. Wird das flüssige Anhydrid mit einem Krystall von Chlorbernsteinsäureanhydrid berührt, so erstarrt es. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in HCl und Maleïnsäureanhydrid. Liefert mit Wasser Brombernsteinsäure.

Dibrombernsteinsäuren $C_4H_4Br_2O_4$. 1. s-Säure $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, *A.* 117, 123). Aus Fumarsäure: und Brom bei 100° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131). — *Darstellung.* Aus Bernsteinsäure BOURGOIN, *Bl.* 19, 148; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 352. Nach HELL: s. Monobrombernsteinsäure. — Man erhitzt, in verschliefsbaren Flaschen, je 58 g Fumarsäure mit 80 g Brom und dem gleichen Volumen Wasser möglichst rasch im Wasserbade und erhält das Gemisch ½ Stunde lang bei dieser Temperatur (BAEYER, *B.* 18, 676).

Grofse Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, (100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,04 Thle. BOURGOIN, *Bl.* 21, 407), leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Kochen mit Aetzkalk oder Silberoxyd in HBr und Traubensäure $C_4H_6O_6$. Beim Kochen des neutralen Natriumsalzes mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium $Na.C_4H_4BrO_5$. Das neutrale Baryumsalz liefert bei gleicher Behandlung $BaBr_2$, wenig traubensaures Baryum und wesentlich saures brommaleïnsaures Baryum $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser glatt in HBr und Brommaleïnsäure. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleïnsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—130° entstehen Acetylbromid, Brommaleïnsäureanhydrid C_4HBrO_3 und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). Liefert mit NH_3 Bromamidobernsteinsäure. Das neutrale Natriumsalz liefert mit 1 Mol. Natriumalkoholat das Aepfeläthyläthersäuresalz $CO_2Na.CHBr.CH(OC_2H_5).CO_2Na$ (MULDER, HAMBURGER, *R.* 1, 154).

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 354. — $(NH_4)_2.C_4H_2Br_2O_4$. — $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + 4H_2O$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). — $Ca.C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_4H_2Br_2O_4$. Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

Monomethylester $C_5H_6Br_2O_4 = CH_3.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylesters aus Dibrombernsteinsäure, Holzgeist und HCl (CLAUS, *B.* 15, 1846). — Würfel. Zersetzt sich bei etwa 245°, ohne zu schmelzen. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Nadeln (aus Wasser).

Dimethylester $C_6H_8Br_2O_4 = C_4H_2Br_2O_4(CH_3)_2$. Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 62—64° (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). Monokline Krystalle; Schmelzp.: 61,5—62° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Monoäthylester $C_6H_8Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Nebenprodukt der Darstellung von Dibrombernsteinsäurediäthylester (CLAUS, *B.* 15, 1844). — Tafeln. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Ammoniakgas, in die alkoholische Lösung der Säure geleitet, erzeugt Dibromsuccinaminsäure.

$Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt aus alkoholischen Lösungen als voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse nieder. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet beim Erhitzen mit Wasser AgBr ab.

Diäthylester $C_8H_{12}Br_2O_4 = C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.: 58° (KEKULÉ), 68° LEHRFELD, *B.* 14, 1820). Zerfällt bei der Destillation in

HBr und Brommaleïnsäureester $C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$ (?). Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort in CO_2 und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, *B.* 11, 492). I. $C_4H_2Br_2O_4.(C_2H_5)_2 + 2KCN + 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4$. — II. $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 + (NH_4)_2.C_4H_4O_4$. — Liefert mit alkoholischem Ammoniak Diamidobernsteinsäureester. Trägt man in ein Gemisch des Diäthylesters und Aethylbromid Zinkstaub ein, so entsteht ein Oel, wahrscheinlich ein Gemisch von $C_4H_2BrO_4(C_2H_5)_2.ZnBr$ und $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2(ZnBr)_2$, indem gleichzeitig alles Aethylbromid intakt bleibt (CLAUS, *B.* 15, 1847). Durch Kochen dieses Oeles für sich oder mit Wasser und ebenso beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure liefert es fast quantitativ Fumarsäure.

Methyläthylester $C_7H_{10}Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Monoäthylester mit Holzgeist und HCl bei 100° (CLAUS). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 62,5°.

Chlorid $C_4H_2Br_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120—130° (PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140—150° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218—220° (K.).

2. α_2-Säure (Isodibrombernsteinsäure) $CO_2H.CH_2.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 89). Monobrommaleïnsäureanhydrid verbindet sich mit rauchender HBr bei erhöhter Temperatur zu s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Entsteht auch, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130—140° (FRANCHIMONT, *B.* 6, 199; BOURGOIN, *B.* 6, 624). Entsteht, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Versetzen eines Gemisches von Brompyroschleimsäure und (30 Thln.) Wasser mit Brom (HILL, *B.* 16, 1132). $C_5H_3BrO_3 + 6Br + 3H_2O = C_4H_4Br_2O_4 + 5HBr + CO_2$. — *Darstellung.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch zu langes Behandeln von Maleïnsäure mit Brom entsteht viel s-Dibrombernsteinsäure.

Grofse Krystalle, in Wasser löslicher als s-Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Isobrommaleïnsäure. Ebenso verhält sich das Baryumsalz beim Kochen mit Wasser, während das Silbersalz hierbei in Traubensäure übergeht. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes mit Ag_2O tritt sofort Spaltung in CO_2 und Brenztraubensäure ein (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1499). $C_4H_4Br_2O_4 + H_2O = C_3H_4O_3 + CO_2 + 2HBr$. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt. s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$.

Der **Dimethylester** $C_4H_2Br_2O_4(CH_3)_2$ und **Diäthylester** $C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$ durch Behandeln der Säure mit Alkohol (resp. Holzgeist) und HCl bereitet, bleiben bei — 18° flüssig. Beim Erwärmen entwickeln sie HBr (PICTET, *B.* 13, 1671).

Anhydrid $C_4H_2Br_2O_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid, mit Chloroform und trockenem Brom auf 100° (PICTET, *B.* 13, 1670). — Oel; erstarrt im Kältegemisch zu Krystalltafeln, die bei etwa 32° schmelzen. Zieht mit gröfster Begierde Wasser an und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid.

Tribrombernsteinsäure $C_4H_3Br_3O_4$. 1. Aus Bernsteinsäure (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von je 7 Thln. s-Dibrombernsteinsäure, 3 ccm Brom und 30 ccm Wasser 21 Stunden lang auf 102—103° will BOURGOIN (*Bl.* 21, 404) Tribrombernsteinsäure, neben Dibrommaleïnsäure und Tetrabromäthan $C_2H_2Br_4$, erhalten haben. PETRI (*A.* 195, 76) zeigte, dass bei dieser Reaktion Dibrommaleïnsäure, aber keine Tribrombernsteinsäure erhalten wird.

2. Aus Brommaleïnsäure $CO_2H.CBr_2.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Man bringt 10 Thle. Brom- oder Isobrommaleïnsäure $C_4H_3BrO_4$ mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusammen (PETRI, *A.* 195, 69; ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1886).

Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136—137°. Zerfliefslich. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroïn und CS_2. Die wässerige Lösung zerfällt beim Kochen völlig in HBr, CO_2 und Dibromakrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$.

Isonitrosobernsteinsäure (Oximidobernsteinsäure) $C_4H_5NO_5 = CO_2H.C(N.OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Monoäthylester entsteht bei zweitägigem Stehen von 5 g Dinitrososuccinylbernsteinsäurediäthylester mit 2 g Wasser (EBERT, *A.* 229, 65). $C_2H_5.CO_2.C(NO).CO.CH_2$

$CH_2.CO — C(NO).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_4H_4NO_5.C_2H_5$. Um die freie Säure zu erhalten, lässt man den Monoäthylester drei Tage lang mit 1 Mol. Natriumalkoholat, in der Kälte, stehen, fällt dann die Lösung mit $AgNO_3$, wäscht den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether und übergiefst ihn hierauf mit 1 Mol. Salzsäure. Die Lösung der freien Säure wird im Vakuum, über H_2SO_4, verdunstet und die auskrystallisirte

Säure durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Krystalle. Zersetzt sich bei 126° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Verhalten der Säure gegen Alkalien siehe den Monoäthylester. — Die Salze sind meist schwer löslich. Das Silbersalz explodirt bei etwa 130°. — $Ca.C_4H_3NO_5 + 4H_2O$. Wird in kleinen, sechsseitigen Säulen erhalten, wenn eine koncentrirte wässerige Lösung des Monoäthylesters mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ einen Tag lang stehen bleibt. Schwer löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_6H_9NO_5 = CO_2H.CH_2.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe die Säure (EBERT, *A.* 229, 65). Man presst den erhaltenen Ester ab, trocknet ihn über H_2SO_4, krystallisirt ihn dann zweimal aus $CHCl_3$ und hierauf aus siedendem Benzol um. — Blättchen (aus Benzol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 110—111°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Chloroform, schwer in siedendem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol oder Ligroïn. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von kalten Alkalien verseift; beim Erwärmen mit Alkalien und auch schon mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2 und α-Nitrosopropionsäureäthylester, resp. Alkohol und Nitrosopropionsäuresalz. — Reagirt stark sauer; zweiatomige Säure. Versetzt man eine Lösung des Aethylesters mit überschüssigem NH_3 und dann mit $BaCl_2$ und schüttelt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Essigsäure leicht löst (charakt.).

Salze: EBERT. — $NH_4.C_6H_8NO_5$. Krystalle. Schmilzt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca(C_6H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des trockenen Salzes sublimirt α-Nitrosopropionsäureester. — $Ca.C_6H_7NO_5 + 2H_2O$. Wird erhalten durch Versetzen des Monoäthylesters mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ und Fällen der Lösung mit Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen stark auf. — $Ba.C_6H_7NO_5 + H_2O$. Feinkrystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. — $Zn(C_6H_8NO_5)_2$. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $ZnCl_2$. — $Ag.C_6H_8NO_5$. Niederschlag oder sehr feine Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Diäthylester $C_8H_{13}NO_5 = C_4H_3NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Aethyljodid (EBERT, *A.* 229, 80). — Flüssig.

Diisonitrosobernsteinsäure $C_4H_4N_2O_6 = CO_2H.C(N.OH).C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von carboxytartronsaurem Natrium mit überschüssigem Hydroxylaminsalz (AD. MÜLLER, *B.* 16, 2985). $C_4H_6O_8 + 2NH_3O = C_4H_4N_2O_6 + 4H_2O$.

Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 128—130°. Beim Erwärmen mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht eine tiefrothe Lösung. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_6$. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

2. **Isobernsteinsäure** (Aethylidenbernsteinsäure) $CH_3.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen von α-Cyanpropionsäure mit Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). Aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160—180° das Nitril der gewöhnlichen Bernsteinsäure (ERLENMEYER, *Z.* 1867, 593; SIMPSON, *Z.* 1867, 673). Aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Methyljodid entsteht Isobernsteinsäurediäthylester (ZÜBLIN, *B.* 12, 1112). — *Darstellung.* 50 g α-Chlorpropionsäureester, 100 g reines Cyankalium und 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig umgeschüttelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht die α-Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die Lösung mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobernsteinsäure fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit H_2S (BYK, *J. pr.* [2] 1, 19). — Wendet man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern Milchsäure und Parakrylsäure $(C_3H_4O_2)_x$ (KRESTOWNIKOW, *B.* 10, 409; *Ж.* 9, 115).

Längliche Prismen; sublimirt unter 100° in Tafeln. Schmelzp.: 130°. Löst sich in 5,4 Thln. kaltem Wasser (WICHELHAUS); in 1,5 Thln. Wasser bei 15° (RICHTER, *Z.* 1868, 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in CO_2 und Propionsäure. Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Bernsteinsäure). Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53), schon in der Kälte, über 1 Mol. CO_2 (Bernsteinsäure entwickelt mit kalter, koncentrirter Salpetersäure keine Kohlensäure) (FRANCHIMONT, *R.* 3, 424).

Salze: BYK. — $Na.C_4H_5O_4 + H_2O$. — $Na_2.C_4H_5O_4 + 4H_2O$. — $K.C_4H_5O_4$. — $K_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_4 + {}^1/_2H_2O$ (RICHTER fand $1H_2O$). — $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ (R.). — $Zn.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Pb.C_4H_4O_4 + H_2O$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser, leicht in Bleizucker. — $Ag_2.C_4H_4O_4$. Schwerer, körniger Niederschlag,

der beim Schütteln mit Wasser in eine krystallinische Masse übergeht (charakteristisch) (KRESTOWNIKOW).

Diäthylester $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 196,5° (kor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. = 1,021 bei 22° 15° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). Siedep.: 198,5—199,5°; spec. Gew. = 1,02132 bei 15°; 1,01295 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 510).

Bromisobernsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Isobernsteinsäure, Wasser und Brom bei 100° (BYK). — Zerfliefsliche Prismen.

4. Säuren $C_5H_8O_4$.

1. **Brenzweinsäure** (Methylbernsteinsäure) $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und des Weinsteins (FOURCROY, VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 35, 161; 64, 42; V. ROSE, *Gehlen's Journ. f. Chemie u. Phys.* 3, 598). Aus Weinsäure (oder Traubensäure) und koncentrirter HCl bei 180° (GEUTHER, RIEMANN, *Z.* 1869, 318). Bei der Destillation von Glycerinsäure (MOLDENHAUER, *A.* 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 338; *Spl.* 2, 95). Beim Zerlegen von Propylencyanid $C_3H_6(CN)_2$ mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, *A.* 121, 161). Beim Erhitzen von Allyljodid mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf 100° und Zerlegen des gebildeten Cyanids mit Kali (CLAUS, *A.* 191, 37). $C_3H_5J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_5H_6O_4 + KJ + 2NH_3$. Aus β-Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENUS, *A.* 165, 93). Beim Schmelzen von Gummigutt mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 73). Aus Brenztraubensäure (s. d.) beim Erhitzen für sich auf 170°, oder mit Salzsäure auf 100°, oder beim Kochen mit wenig Baryt. Beim Kochen von α- und β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ mit konc. alkoholischem Kali. 1. $\begin{matrix} C_2H_3O.C(CH_3).CO_2.C_2H_5 \\ CH_2—CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KOH = K_2.C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (KRESSNER, *A.* 192, 138); — 2. $\begin{matrix} C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5 \\ CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3KOH = K_2.C_5H_6O_4 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$ (CONRAD, *A.* 188, 227). — *Darstellung.* 400 g Weinsäure werden 15—20 Minuten lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe entweichen. Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heifsem Bimsteinpulver gemengt und aus einer zu drei Viertel damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen acht bis neun Stunden lang) destillirt (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 371). Das Destillat löst man in 3—4 Vol. Wasser, filtrirt und verdunstet im Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisirt es aus schwachem Alkohol um. Es giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 419). — 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heifser Essigsäure gelöst und die Lösung über freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisirt Brenzweinsäure aus (SACC, *Z.* 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppirte, trikline (RAMMELSBERG, *P.* 108, 519) Prismen. Schmelzp.: 112°. Spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich in 1,5 Thln. Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Bei längerem Erwärmen auf 200—210° entstehen daneben CO_2 und Buttersäure (CLAUS, *A.* 191, 48). Die wässerige Lösung zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in CO_2 und Buttersäure (SEEKAMP, *A.* 133, 253). Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom und 1 Thl. Wasser auf 130° entsteht Bromcitrakonsäureanhydrid $C_5H_3BrO_3$. Wendet man 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man CO_2 und $C_2H_2Br_4$. Bei der Destillation von brenzweinsaurem Natrium mit P_2S_3 entsteht Methylthiophen C_5H_6S.

Salze: ARPPE, *A.* 66, 79; vgl. CLAUS, *A.* 191, 41. — $NH_4.C_5H_7O_4$. Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisirt monoklin (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 478). — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (ARPPE, *A.* 88, 229). Geht selbst beim Verdunsten im Vakuum (KEKULÉ) in das saure Salz über. — $Na.C_5H_7O_4$. — $Na_2.C_5H_6O_4 + 6H_2O$ (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). — $K.C_5H_7O_4$. Monoklin (RAMMELSBERG). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $Be.C_5H_6O_4$. — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ und $+ 6H_2O$ (rhombische Krystalle). — $Ca(C_5H_7O_4)_2 + 4C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ca.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Löslich in 100 Thln. kochendem Wasser. — $Sr(C_5H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Sr.C_5H_6O_4 + H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Säulen (ARPPE). Hält $2H_2O$ (GRUNER, *Gm.* 5, 600). — $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ und $4H_2O$ (GEUTHER, RIEMANN). — $Ba.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Leicht löslich. — $Zn.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_5H_6O_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$. — $Al(OH).C_5H_6O_4$. Niederschlag. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem und daraus in Prismen krystallisirend. — $Pb.C_5H_6O_4 + 2PbO$. — $Bi(OH)_2(C_5H_7O_4)$ (?). — $UrO(C_5H_6O_4)_2$ (?). — $Mn.C_5H_6O_4 +$

$3H_2O$. — $Fe(OH)(C_5H_6O_4) + 2H_2O$. — $Ni(C_5H_7O_4)_2 + 2C_5H_8O_4 + 4H_2O$. — $Ni.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Cu.C_5H_6O_4 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Schleimiger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedet bei 218° unter Zersetzung. Spec. Gew. = 1,016 bei 18,5° (MALAGUTI, *A.* 25, 274). Siedep.: 217,5—218,5°; spec. Gew. = 1,01885 bei 15°; = 1,01126 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 516).

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 190—195° (HJELT, *B.* 16, 2624). Liefert mit Natriumamalgam und Eisessig das Anhydrid einer Säure $C_5H_{10}O_3$.

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure auf 200°; aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.) P_2S_5 (BÖTTINGER, *B.* 11, 1352). — Siedep.: 230° (ARPPE), 244,9° (kor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 329). Schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von Haloïden oder Haloïdsäuren an Ita-, Citra- und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Sie werden deshalb als Ita-, Citra-, Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstammung.

Chlorbrenzweinsäuren $C_5H_7ClO_4$. 1. Itachlorbrenzweinsäure. *Bildung.* Itakonsäure wird mit dem doppelten Gewicht sehr koncentrirter Salzsäure drei Stunden lang auf 130° erhitzt (SWARTS, *Z.* 1866, 721).

Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—145°. Siedet nicht unzersetzt bei 225—235°. Geht beim Erhitzen im trocknen Luftstrome auf 150° in das Anhydrid über. Beim Kochen mit Kali, Kalk, Baryt (oder blos mit Wasser) entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$, die aber sofort in Itamalsäure $C_5H_8O_5$ übergeht. Ammoniak spaltet die Itachlorbrenzweinsäure in HCl und Mesakonsäure $C_5H_6O_4$. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure.

Diäthylester $C_9H_{15}ClO_4 = C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$. Siedet bei 250—252° unter Entwickelung von etwas Salzsäure (SWARTS).

2. Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure. *Bildung.* Mesakonsäure verbindet sich mit (20 Thln. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu $C_5H_7ClO_4$ (FITTIG, *A.* 188, 51; SWARTS, *Z.* 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauchender Salzsäure, in der Kälte.

Tafelförmige oder blätterige Krystalle. Schmelzp.: 129°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in HCl, CO_2 und Methakrylsäure $C_4H_6O_2$ (= $C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl$).

Dichlorbrenzweinsäuren $C_5H_6Cl_2O_4$. 1. Itadichlorbrenzweinsäure. Krystalle (SWARTS, *Z.* 1865, 55).

2. Citradichlorbrenzweinsäure. *Bildung.* Eine Lösung dieser Säure entsteht beim Sättigen von wässeriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, *J.* 1873, 582).

Geht beim Erwärmen mit Wasser in Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ über. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorcitrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes tritt Spaltung in CO_2, HCl und Chlormethakrylsäure ein.

Brombrenzweinsäuren $C_5H_7BrO_4$. 1. Itabrombrenzweinsäure $CH_2Br.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, *A.* 188, 73), oder bei 160° (SWARTS, *Z.* 1866, 722). — *Darstellung.* 1 Thl. fein gepulverte Itakonsäure bleibt fünf bis sechs Tage lang mit dem gleichen Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, unter häufigem Schütteln, bei Zimmertemperatur stehen. Die gebildeten Krystalle saugt man ab und wäscht sie einmal mit kaltem Wasser (BEER, *A.* 216, 79).

Kleine monokline Krystalle. Schmelzp.: 137°; siedet gegen 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Soda oder $CaCO_3$ rasch in HBr, Itakonsäure und Itamalsäure. Bei sechs bis siebenstündigem Kochen der Säure mit Wasser entsteht Parakonsäure $C_5H_6O_4$.

Diäthylester $C_9H_{15}BrO_4 = C_5H_5BrO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure und Alkohol bei 110°. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenzweinsäureester (SWARTS). — Siedet bei 270—275° unter theilweiser Zersetzung.

2. Ctrabrombrenzweinsäure. *Bildung.* 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid bleibt vier Tage lang mit 1—1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet sich auch aus Mesakonsäure und rauchender HBr bei 140° (FITTIG, *A.* 188, 77).

Grofse monokline Krystalle. Schmelzp.: 148°; zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Soda in HBr, CO_2 und Methakrylsäure. Das Silbersalz, mit Wasser auf 130° erhitzt, zerfällt in AgBr, CO_2 und Allylen, das die ammoniakalische Kupferchlorürlösung fällt (BOURGOIN, *Bl.* 28, 459).

Dibrombrenzweinsäuren $C_5H_6Br_2O_4$. 1. Itadibrombrenzweinsäure. *Dar-*

stellung. Man übergiefst 200 g Itakonsäure mit 200—250 ccm Wasser und giebt 250 g Brom hinzu (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 339).

Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ (SWARTS, *J.* 1873, 584). Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt. Beim Kochen mit überschüssiger Soda entsteht Akonsäure $C_5H_4O_4$; ebenso bei zweistündigem Kochen mit Wasser. Itadibrombrenzweinsäure giebt, zum Unterschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure $C_5H_8O_6$. Beim Erhitzen mit KJ bilden sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, *Z.* 1865, 4).

Anhydrid $C_5H_4Br_2O_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Itakonsäure in $CHCl_3$ mit Brom (PETRI, *B.* 14, 1637). — Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 50°. Zerfällt bei der Destillation, selbst im Vakuum, in HBr und Bromitakonsäureanhydrid.

2. Citradibrombrenzweinsäure $\begin{matrix}CH_3.CH.CO_2H\\ \dot{C}Br_2.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Citrakonsäure und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 96). — *Darstellung.* Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit 4—5 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, *A.* 206, 2).

Blumenkohlartige, undeutlich krystallinische Massen. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung bei 193—194°, bei raschem Erhitzen bei 204° (K., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG, *A.* 188, 86). Zersetzt sich bei der Destillation in HBr, H_2O und Bromcitrakonsäureanhydrid. Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung in HBr, CO_2, Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vgl. FRIEDRICH, *A.* 203, 356). — $Ca.C_5H_4Br_2O_4$. Krystallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Das **Anhydrid** $C_5H_4Br_2O_3$ entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und Brom. Es zerfällt beim Erhitzen in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid (KEKULÉ).

3. Mesadibrombrenzweinsäure $\begin{matrix}CH_3.CBr.CO_2H\\ \dot{C}HBr.CO_2H\end{matrix}$. Mesakonsäure verbindet sich mit Brom schwerer als Citrakonsäure und erst beim Erwärmen (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 102).

Warzen. Schmelzp.: 170°; 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 24,11 Thle. Säure (FITTIG, *A.* 188, 86). Zerfällt beim Kochen mit 5 Thln. Wasser in Bromcitrakonsäureanhydrid (und Wasser); daneben entstehen etwas HBr und Propionaldehyd; beim Kochen mit (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure, CO_2, HBr und etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

4. Dibrombrenzweinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Methyläthenyltricarbonsäure $C_6H_8O_6$ mit Brom (BISCHOFF, EMMERT, *B.* 15, 1107).

Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich von 130° an. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. Beim Erwärmen mit $AgNO_3$ und HNO_3 scheidet sie AgBr ab.

Tribrombrenzweinsäure $C_5H_5Br_3O_4$. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit 1 oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcitrakonsäureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körpern. Es lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, welche aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in HBr und Bromcitrakonsäureanhydrid gespalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) entsteht ein Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299).

Hexagonale Prismen. Sublimirt oberhalb 240°, ohne zu schmelzen.

$Ag_2.C_5H_3Br_3O_4$. Niederschlag unlöslich, in Wasser.

Itajodbrenzweinsäure $C_5H_7JO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und 1 Mol. HJ bei 150° (SWARTS, *Z.* 1866, 722). Bei überschüssigem HJ entsteht Brenzweinsäure.

Warzen. Schmelzp.: 135°.

2. **Normale Brenzweinsäure** (Glutarsäure) $CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2.H$. *Bildung.* Beim Zerlegen von normalem Propylencyanid mit Salzsäure (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 501; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 341). Aus Glutansäure $C_5H_8O_5$ und HJ bei 120° (DITTMAR, *J. pr.* [2] 5, 338). Aus Acetglutarsäurediäthylester $C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ und koncentrirtem alkoholischem Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). Beim Behandeln von Glutakonsäure $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 254). Beim Schmelzen von Dicarboxylglutarsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 257). $C_7H_8O_8 = 2CO_2 + C_5H_8O_4$. Beim Kochen von Dioxypropenyltricarbonsäure $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, *B.* 18, 640). — *Darstellung.* Man erhitzt drei bis vier Stunden lang auf 100° 1 Vol. normales $C_3H_6.Cy_2$ mit 1½ Vol.

rauchender Salzsäure, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach Zusatz von Baryt, abdestillirt (REBOUL).

Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 97,5°. Siedet fast unzersetzt bei 302—304° (MARKOWNIKOW). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. 1 Thl. Säure löst sich in 1,20 Thln. Wasser von 14° (R.). — $NH_4.C_5H_7O_4$. Orthorhombische Krystalle (R.). — $(NH_4)_2.C_5H_6O_4$ (R.). — $Na.C_5H_7O_4 + 2H_2O$ (R.). — $Na_2.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $K.C_5H_7O_4$ (R.). — $K_2.C_5H_6O_4 + H_2O$. — $Mg.C_5H_6O_4 + 3H_2O$ (R.). — $Ca.C_5H_6O_4 + 4H_2O$. Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16° (R.). — $Ba.C_5H_6O_4 + 5H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_4$. Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 102 Thln. Wasser von 18°. Die kalt gesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen körnigen Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKOW). — $Pb.C_5H_6O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (R.). — $Cu.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Monoäthylester $C_7H_{12}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und absolutem Alkohol, in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283).

Dicker Syrup, in Wasser unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 236,5—237° (kor.); spec. Gew. = 1,025 bei 21° (REBOUL).

Chlorid $C_5H_6O_2.Cl_2$. Siedep.: 216—218° (REBOUL).

Anhydrid $C_5H_6O_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid oder durch längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — *Darstellung.* Man digerirt brenzweinsaures Silber mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand. Das bei 250—287° Uebergehende wird wiederholt aus heifsem Aether krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 56—57°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 282—287° Schwer löslich in kaltem Aether.

Dibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 7,2 g Brenzweinsäure, 18 g Brom und 15 ccm Wasser auf 100° (REBOUL, BOURGOIN, *Bl.* 27, 348). Daneben entstehen CO_2, Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54—55°). Erhitzt man das Gemenge auf 120°, so bilden sich nur Dibrombernsteinsäure und CO_2. — Dibrombrenzweinsäure schmilzt bei 101—102°.

3. **β-Isobrenzweinsäure** (Dimethylmalonsäure) $(CH_3)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus α-Cyanisobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumalkoholat und $CH_3.J$ (THORNE, *Soc.* 39, 543). Beim Kochen von β-Dimethylbarbitursäure mit Kalilauge (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1644). $CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_4 + 2NH_3 + CO_2$. Die Dimethylmalonaminsäure entsteht bei der Oxydation von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ (s. d.) mit $KMnO_4$, in saurer Lösung.

Vierseitige monokline Prismen. Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 185—186° tritt Schmelzung und Zersetzung in CO_2 und Isobuttersäure ein. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Wasser. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein.

$Zn.C_5H_6O_4 + H_2O$. Monokline Pyramiden. 1 Thl. Salz löst sich bei 24° in 147 Thln. Wasser (THORNE). Giebt das Krystallwasser erst bei 150° und unter Zersetzung ab. — $Pb.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser in Schuppen. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 194,5°; spec. Gew. = 0,9965 bei 25°/15° (THORNE). Siedep.: 196,2—196,7° (kor.); spec. Gew. = 1,00153 bei 15°; = 0,99356 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 511).

4. **Aethylmalonsäure** (α-Isobrenzweinsäure) $CH_3.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Cyanbuttersäureäthylester mit Kali (WISLICENUS, URECH, *A.* 165, 93; TUPOLEW, *A.* 171, 243; MARKOWNIKOW, *A.* 182, 329). Die kalische Lösung der Säure wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure neutralisirt man mit $CuCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Kupfersalz mit H_2S (WISLICENUS, URECH). Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ entsteht Aethylmalonsäureester (CONRAD, *A.* 204, 134).

Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rhombische Prismen. Schmelzp.: 111,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° völlig in CO_2 und Buttersäure. Die wässerige Lösung zersetzt sich gleichfalls beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Die äthylmalonsauren Alkalien geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure).

$Ca.C_5H_6O_4 + H_2O$. Ist in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOLEW).

— $Ba.C_5H_6O_4$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser. — $Zn.C_5H_6O_4 + 2^1/_2H_2O$ (MARKOWNIKOW). Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (charakteristisch). Löslich in 456 Thln. Wasser. — $Pb.C_5H_6O_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_5H_6O_4 + 3H_2O$. Blaugrüne Tafeln (WISLICENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnlichen Brenzweinsäure. — $Ag_2.C_5H_6O_4$. Niederschlag.

Diäthylester $C_9H_{16}O_4 = C_5H_6O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und $C_2H_5.J$ (MARKOWNIKOW). — Siedep.: 199—201° (M.); 207°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°/15° (CONRAD). Beim Erhitzen im Rohr auf 350° wird Buttersäureester gebildet, neben Aldehyd, freier Buttersäure u. s. w. Mit Natriumalkoholat entsteht die Natriumverbindung $CNa(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD).

Chloräthylmalonsäurediäthylester $C_9H_{15}ClO_4 = C_2H_5.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylmalonsäureester (GUTHZEIT, *A.* 209, 232). — Flüssig. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,110 bei 17°. Liefert beim Verseifen mit Barytwasser Aethyltartronsäure $C_5H_8O_5$ und beim Kochen mit Salzsäure α-Oxybuttersäure.

Bromäthylmalonsäuren $C_5H_7BrO_4$. 1. γ-Säure $CH_2Br.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenmalonsäure $C_5H_6O_4$ und höchst konc. HBr (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 19; PERKIN, *B.* 17, 324). — Kleine warzenförmige Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und das Anhydrid der γ-Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$.

2. β-Säure $CH_3.CHBr.CH(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Aus Crotakonsäure $C_5H_6O_4$ und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, *A.* 191, 79). — Nadeln. Schmelzp.: 141°.

5. Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. **Adipinsäure** $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäure. Aus den Fetten entsteht zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in Adipinsäure übergeht (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 166; BROMEIS, *A.* 35, 105; MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19) oder Zuckersäure (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572) mit HJ und Phosphor bei 140°. Aus Mukonsäure $C_6H_6O_4$ mit Natriumamalgam (MARQUARDT, *B.* 2, 385). Aus β-Jodpropionsäure und Silber bei 100—160° (WISLICENUS, *A.* 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Isophoron mit Chromsäuregemisch (KACHLER, *A.* 164, 82). — *Darstellung.* Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann verjagt man die Salpetersäure und krystallisirt die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulverisirt und übergieſst sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 300). Die bei der Oxydation von Fetten (Ricinusöl) durch HNO_3 erhaltene Adipinsäure befreit man von beigemengter Korksäure durch abwechselndes Behandeln mit Aether, in welchem sie schwerer, und mit Wasser, in welchem sie beträchtlich löslicher ist als Korksäure (DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2221).

Blätter oder platte Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,44 Thle. Säure; 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,605 Thle. Säure (DIETERLE, HELL). Bildet leicht übersättigte Lösungen. Destillirt unzersetzt und ohne Anhydrid zu bilden. Krystallisirt unzersetzt aus heiſser, starker Salpetersäure. — Viele Salze sind in heiſsem Wasser weniger löslich als in kaltem.

Salze: ARPPE, *Z.* 1865, 301; DIETERLE, HELL, *B.* 17, 2222. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_4$. Glänzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 39,97 Thle. Salz (D., H.). Verliert bei 100° 1 Mol. NH_3, und bei 120—150° bleibt freie Säure zurück. Krystallisirt monoklin (A.). — $Na_2.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Weiſse Krystallmasse (A.). Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in perlmutterglänzenden Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 58,49 Thle. und bei 100° 57,29 Thle. Salz (D., H.). — $K_2.C_6H_8O_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Zerflieſsliche Körner. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 65,12 Thle. Salz (D., H.). — $K_2.C_6H_8O_4 + K.C_6H_9O_4$. Feine Nadeln (A.). — $Mg.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Grobkörnige, krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 25,01 Thle. und bei 100° 21,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ca.C_6H_8O_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag oder feine Nadeln (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,409 Thle. und bei 100° 1,20 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Sr.C_6H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallmasse oder Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 13,61 Thle. und bei 100° 2,72 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ba.C_6H_8O_4$. Grobkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 12,24 Thle. und bei 100° 7,47 Thle. Salz (D., H.). — $Zn.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,168 Thle. und bei 100° 0,043 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Cd.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ (A.). Niederschlag, aus Oktaëdern bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,267 Thle. und bei 100° 0,217 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Hg.C_6H_8O_4$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen

bei 11° 0,0287 Thle. und bei 100° 0,0125 Thle. Salz (D., H.). — $Pb.C_6H_8O_4$. Pulveriger Niederschlag (A.). Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,0206 Thle. und bei 16° oder bei 100° 0,0217 Thle. Salz (D., H.). — $Mn.C_6H_8O_4 + H_2O$. Grobkrystallinischer Niederschlag. Das in der Hitze gefällte Salz hält nur $1H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 12,63 Thle. und bei 100° 2,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ni.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Undeutliche, apfelgrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,65 Thle. und bei 100° 4,07 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Co.C_6H_8O_4 + 4H_2O$. Grofse, blassrothe Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,56 Thle. und bei 100° 3,09 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — Das Eisenoxydsalz ist ein braunrother, flockiger Niederschlag. — $Cu.C_6H_8O_4$. Grüner Niederschlag (A.). Fällt mit $1H_2O$ als blaugrünes Pulver aus, das bei längerem Stehen unter Wasser sich in blaue Krystalle $Cu.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ umwandelt. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,024 Thle. und bei 100° 0,063 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Unlösliches Pulver (A.). Kleine, glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,017 Thle. und bei 100° 0,049 Thle. Salz (D., H.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedet unzersetzt bei 245° (ARPPE, *Z.* 1865, 302).

Monobromadipinsäure $C_6H_9BrO_4$. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (zwei Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise zersetzt. Geht beim Kochen mit Alkalien in Adipomalsäure $C_6H_{10}O_5$ über.

Dibromadipinsäuren $C_6H_8Br_2O_4$. a. α-Säure. *Bildung.* Aus Adipinsäure und (vier Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC). — Pulverige Masse. Löst sich leicht, aber unter Zersetzung, in Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht Adipoweinsäure.

b. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$, beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine heifse, wässerige Lösung von Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). Erst krystallisirt die Bromhydromukonsäure, dann die Dibromadipinsäure.

Nadeln. Schmelzp.: 115—122°. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen auf 100°. Geht beim Behandeln mit Silberoxyd oder Baryt in Dioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_6$ über.

c. γ-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln einer warmen Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A*, 165, 272; vgl. ADOR, *B.* 4, 627).

Kleine Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser, weniger in kaltem. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—190°. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Mukonsäure $C_6H_6O_4$. Von Natriumamalgam wird sie in Hydromukonsäure übergeführt.

Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Hydromukonsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 269).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177—180°. Geht beim Kochen mit Baryt in Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$ über.

Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom und Wasser auf 100°, im Rohr (LIMPRICHT, *A.* 165, 271).

Krystalle. Schmilzt bei 210—211° unter Schwärzung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Die obigen Bromadipinsäuren entstehen aus Hydromukonsäure, welche durch Wasserstoffanlagerung in Adipinsäure übergeht.

2. **Methyläthylmalonsäure** $(CH_3,C_2H_5)C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch abwechselndes Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium, Aethyljodid und Methyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 146). Entsteht, neben s-Dimethylbernsteinsäure, beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 841).

Prismen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methyläthylessigsäure $C_5H_{10}O_2$.

$Ag_2.C_6H_8O_4$. In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 0,994 bei 15° (C., B.).

3. **Propylmalonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 221° (RUDZINSKY, *N. Hndw. d. Chemie,* 4, 238). Siedep.: 193,5—194,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 0,99309 bei 15°; = 0,98541 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 514).

γ-**Brompropylmalonsäure** $CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ s. Allylmalonsäure $C_6H_8O_4$.

γδ-**Dibrompropylmalonsäure** $C_6H_8Br_2O_4 = CH_2Br.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Allylmalonsäure in CS_2 oder Eisessig (HJELT, *B.* 15, 624; *A.* 216, 58).

Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 119—121°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Aether. Verliert beim Kochen mit Wasser 1 At. Brom als HBr. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Dioxypropylmalonsäure über.

4. **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isopropyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 144).

Prismen. Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Isopropylessigsäure $C_5H_{10}O_2$. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Krystallpulver unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,997 bei 20°/15° (CONRAD, BISCHOFF). Siedep.: 188—188,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 0,99271 bei 15°; = 0,98521 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 514).

5. **Symmetrische** (s-)**Dimethylbernsteinsäure** (Isoadipinsäure, Hydropyrocinchonsäure) $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus α-Brompropionsäure und Silberstaub bei 150—160° (WISLICENUS, *B.* 2, 720). Beim Kochen von αβ-Dimethylacetbernsteinsäureester mit koncentrirtem alkoholischem Kali (HARDTMUTH, *A.* 192, 143). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von dimethylfumarsaurem Natrium $Na_2.C_6H_6O_4$ mit Natriumamalgam (WEIDEL, *A.* 173, 109; WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 612). Beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Brom entstehen NH_3, Propionsäure, Bromkyanäthin und ein Oel, das beim Schütteln mit koncentrirtem NH_3 einen Niederschlag von Isoadipinsäureamid liefert (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358). $C_9H_{15}N_3 + 6H_2O + 2Br = C_6H_{10}O_4 + C_3H_6O_2 + 3NH_3 + 2HBr$. Entsteht, neben Methyläthylmalonsäure, beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,905) auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 838). Durch Erhitzen der Dimethylpropenyltricarbonsäure (BISCHOFF, RACH, *B.* 18, 1202). $(CO_2H)_2.C(CH_3).CH(CH_3).CO_2H = C_6H_{10}O_4 + CO_2$. Bei der Zersetzung des Dimethylacetylentetracarbonsäureesters (BISCHOFF, RACH). $(CO_2.C_2H_5)_2.C(CH_3).C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$. Durch Reduktion von Pyrocinchonsäure $C_6H_8O_4$ (BISCHOFF, RACH).

Trikline Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (W., B.); 192° (M.). Geht beim Schmelzen theilweise in ein Anhydrid über; geht bei 200° völlig in das Anhydrid der Isodimethylbernsteinsäure über. Sublimirt schon unter 100° in büschelförmig vereinigten Prismen. 1 Thl. löst sich bei 22° in 97 Thln. Wasser (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

$NH_4.C_6H_9O_4$ (bei 100°). Glasglänzende, monokline Prismen (W., B.). Leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_8O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, seideglänzende, monokline (?) Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., B.). — Sr.Ā. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (OTTO, BECKURTS). — $Pb.C_6H_8O_4$. Flockiger Niederschlag (WISLICENUS). Fällt aus der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes, mit Bleizucker, in kurzen Prismen nieder und hält dann $\frac{1}{2}H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 140° (MEYER). — $Cu.C_6H_8O_4$. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser (MEYER). — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser (M.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Brompropionsäureäthylester mit molekularem Silber (SCHERKS, *M.* 2, 546). — Flüssig. Siedep.: 230—235°.

αα-Dichlordimethylbernsteinsäure $C_6H_8Cl_2O_4 = \begin{matrix} CH_3.CCl.CO_2H \\ CH_3.CCl.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylfumarsäure, bei 40—70stündigem Kochen von 1 Thl. α_2-Dichlorpropionsäure mit 4 Thln. molekularem Silber und dem mehrfachen Volumen Benzol (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 326, 847). Man lässt erkalten, filtrirt und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um. — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Benzol, reichlich in kaltem Wasser, Aether und noch leichter in Alkohol. Die Salze scheiden, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlormetalle ab. Liefert beim Kochen mit Benzol und Silberpulver Dimethylfumarsäure. Wird von Natriumamalgam in s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (Schmelzp.: 240°) umgewandelt. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure entstehen s-Dimethylbernsteinsäure, Propylmalonsäure (Schmelzp.: 96°) (?) und eine kleine Menge Methyläthylmalonsäure (?). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl, CO_2 und Chlortiglinsäure. Die gleiche Zersetzung erleidet das Silbersalz beim Kochen mit Wasser. Auch beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf 110° tritt völlige Spaltung in HCl, CO_2 und Chlortiglinsäure ein. Wird von Chlor nicht verändert. — $Na_2.\bar{A}$. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Fettglänzende Blättchen, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Schwer löslich in Alkohol.

6. **Isodimethylbernsteinsäure.** *Bildung.* Die s-Dimethylbernsteinsäure wandelt sich bei 200° in ein Anhydrid um, das sich mit Wasser zu Isodimethylbernsteinsäure verbindet (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 843). Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure liefert mit Natriumamalgam s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (O., B., *B.* 18, 850).

Kleine, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 240—241°, ohne dabei ein Anhydrid zu bilden. In Wasser viel schwerer löslich als s-Dimethylbernsteinsäure.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen der s-Dimethylbernsteinsäure oder beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 839). — Schmelzp.: 186—187°.

7. **Unsymmetrische a-Dimethylbernsteinsäure** $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Imid dieser Säure entsteht, neben Dimethylmalonaminsäure, beim Behandeln von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 58).

Dicke, kurze, glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Geht bei 190° in das Anhydrid über.

Dieselbe (?) a-Dimethylbernsteinsäure entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von Tropilen C_7H_8 mit 6—7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (LADENBURG, *A.* 217, 139). — Krystallinisch. Schmelzp.: 142—143°.

Das Ammoniaksalz bildet trikline Prismen. — Das Mg-, Ca- und Ba-Salz sind krystallinisch und leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Eine Dimethylbernsteinsäure (?) entsteht durch Uebergiefsen von Corianderöl $C_{10}H_{18}O$, unter Abkühlung, mit einer Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ in 100 Thln. H_2O (GROSSER, *B.* 14, 2501). — Zäher Syrup, der nach langem Stehen über H_2SO_4 zu einer gelatineartigen Masse eintrocknet. Das Ammoniaksalz giebt nur mit Quecksilberoxydulnitrat und Bleiessig Fällungen. Das Silbersalz ist äufserst unbeständig. — $Ba.C_6H_8O_4$ (bei 110°). Aeufserst hygroskopisches Gummi, das sich in Wasser und absolutem Alkohol löst.

8. **Aethylbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ mit koncentrirtem alkoholischen Kali (HUGGENBERG, *A.* 192, 148) oder von β-Aethylacetbernsteinsäureester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ mit sehr koncentrirter Kalilauge (THORNE, *Soc.* 39, 338). Bei der Oxydation von α-Aethyl-β-Acetopropionsäure $C_7H_{12}O_3$ (THORNE).

Feine Prismen. Schmelzp.: 98°. Aufserordentlich leicht löslich in Wasser, Weingeist und auch in Aether.

Salze: HUGGENBERG. — $Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$. Prismen. — $Ba.C_6H_8O_4$. Gummi. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Pulver.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen koncentrirter Schwefelsäure (HUGGENBERG). — Siedep.: 222—225°.

9. **α-Methylglutarsäure** $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus dem α-Methylacetglutarsäureester $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ und koncentrirtem alkoholischem Kali (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 134). Bei 24stündigem Kochen von Saccharon (Anhydrid der Säure $C_6H_{10}O_7$) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 369).

Krystalle. Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Das Zinksalz ist zähe, amorph. — $Ag_2.C_6H_8O_4$. Amorph, in Wasser unlöslich.

10. **Aethylidendiessigsäure** (β-Methylglutarsäure) $CH_3.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Erwärmen eines Gemenges von 100 g Malonsäure, 88 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 150). $2C_3H_4O_4 + C_2H_4O = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2 + H_2O$. Bei der Destillation von Aethylidendimalonsäure (KOMNENOS). $CH_3.CH[CH(CO_2H)_2]_2 = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2$.

Glasglänzende, kurze Prismen oder dicke Tafeln (aus $CHCl_3 + CS_2$). Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol und $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 und Ligroïn. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Anhydrid. — $Ca.C_6H_8O_4$ (bei 150°). Krystallinische Masse, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Trimetrische, kleine Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_6H_8O_3$. Feine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 282—284° (KOMNENOS). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; kaum

löslich in Ligroïn. Löst sich in CS_2 nur in der Wärme. Reagirt neutral. Löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in heifsem, dabei in Aethylidendiessigsäure übergehend.

11. **Paradipinsäure.** *Bildung.* Aus Paradipimalsäure $C_6H_{10}O_5$ (Zersetzungsprodukt des hydrakrylsauren Natriums) und konc. HJ bei 170° (WISLICENUS, *A.* 174, 295).

Syrup. — $Zn.C_6H_8O_4 + 3H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

12. **Oxyäthylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.OH$. **Aethylester** $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 14,2 g Natrium in 150 g absolutem Alkohol erst mit 80,7 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 50 g Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ (CHANLAROW, *A.* 226, 326). Die Reaktion ist erst nach 20—22stündigem Erhitzen beendet. — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol, γ-Oxybuttersäure und Essigsäure.

6. Säuren $C_7H_{12}O_4$.

1. **Pimelinsäure** (Isopropylbernsteinsäure) $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 145, 207). Beim Zerlegen von Isopropylacetbernsteinsäureäthylester durch Kalilauge (ROSER, *A.* 220, 272). $(C_3H_7)(C_2H_3O).C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 3KHO = C_7H_{10}O_4.K_2 + C_2H_3O_2.K + 2C_2H_6O$. Beim Erhitzen von α-Carbonpimelinsäure (ROSER). $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_7H_{12}O_4$. Beim Erhitzen von Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° (?) (MIELCK, *A.* 180, 70). Beim Erhitzen von Isopropyläthenyltricarbonsäure (G. WALTZ, *A.* 214, 60; HJELT, *B.* 16, 2622). $C_3H_7.C_2H_2(CO_2H)_3 = C_7H_{12}O_4 + CO_2$. — *Darstellung.* Je 15—20 g Camphersäure werden mit der dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann mäfsigt man das Feuer und erhitzt, bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt und grofsblasig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit H_2SO_4, lässt stehen, filtrirt vom Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisirt man mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch ausfällt (KACHLER, *A.* 169, 168).

Trikline Krystallkrusten. Schmelzp.: 114°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

Salze: KACHLER. — $(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$. — $Na_2.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). — $Mg.C_7H_{10}O_4$ (bei 180°). — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (bei 130°). Krystallpulver. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 9° 0,465 Thle. und bei Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 734). 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,295 Thle. Salz (ROSER). — $Ba.C_7H_{10}O_4$ (bei 200°). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_{10}O_4$ (bei 160°). Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{10}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 236—240° (KACHLER, *A.* 169, 172).

Chlorid $C_7H_{10}O_2.Cl_2$. Siedet nicht unzersetzt bei 210° (KACHLER, *A.* 169, 173).

Anhydrid $C_7H_{10}O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation der Säure (KACHLER, *A.* 169, 172). — Flüssig. Siedep.: 245—250°.

Es gelingt nicht, ein Bromsubstitutionsprodukt der Pimelinsäure darzustellen (K.).

2. **α-(Normal?) Pimelinsäure** $CO_2H.CH_2.(CH_2)_3.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Suberon $C_7H_{12}O$ (aus Korksäure $C_8H_{14}O_4$ und Kalk) mit koncentrirter Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, *A.* 199, 147). Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 200° (BAEYER, *B.* 10, 1358).

Lange, feine Nadeln (aus Benzol) oder grofse, dünne rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Sublimirt unzersetzt.

Salze: DALE, SCHORLEMMER. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Löslicher in kaltem, als in heifsem Wasser. Die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Kochen einen körnig-flockigen Niederschlag aus (charakt.). — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Tafeln, sehr löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dieselbe (?) **Pimelinsäure** entsteht beim Erhitzen von Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ oder Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$ mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 200—210° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 358). Sie krystallisirt in monoklinen Tafeln und schmilzt bei 102,9—103,9° (kor.). Leicht löslich in heifsem Benzol.

3. **Isopimelinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Amylenbromid mit KCy, Aetzkali und Alkohol (BAUER, SCHULER, *J.* 1878, 733). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Krystallpulver. 100 Thle.

der wässerigen Lösung halten bei 1° 0,334 Thle.; bei 19° 0,401 Thle.; bei Siedehitze 0,308 Thle. Salz. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser.

4. **Metapimelinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Isopimelinsäure, beim Zerlegen des Nitrils $C_5H_{10}(CN)_2$ (aus Amylenbromid und KCN gebildet) durch Kali (BAUER, *M.* 4, 345). Man neutralisirt das erhaltene Gemisch der beiden Säuren mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht auf. Es scheidet sich zunächst das Salz der Isopimelinsäure krystallinisch ab.

Amorph, glasartig. Verhält sich im Allgemeinen wie die Isopimelinsäure. Das Ammoniaksalz wird von $CuSO_4$, selbst bei Siedehitze, nicht gefällt. — $Ca.C_7H_{10}O_4$ (bei 200°). Pulver. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 20° 4,5 Thle. Salz.

5. **β-Pimelinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure und anderen Säuren, bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure (GANTTER, HELL, *B.* 17, 2213). — *Darstellung.* Man verdampft die saure Flüssigkeit zur Krystallisation, filtrirt die abgeschiedenen Säuren ab und neutralisirt die syrupförmigen Mutterlaugen mit $CaCO_3$. Die Lösung der Calciumsalze wird eingedampft und das auskrystallisirte Salz mit HCl und Aether behandelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden, behufs ihrer Trennung, einer abwechselnden Behandlung mit Wasser und Aether unterworfen.

Grofse, flache, büschelförmig vereinigte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105,5—106°. Die geschmolzene Säure erstarrt zu grofsen, strahlig vereinigten Blättern, die beim Berühren, unter Fortschleudern von Partikeln, zerspringen. — $Ba.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Undeutliche Blätter. — $Pb.C_7H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.C_7H_{10}O_4$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Sehr feinpulveriger Niederschlag.

6. **Diäthylmalonsäure** $(C_2H_5)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Aethyljodid (CONRAD, *A.* 204, 138).

Prismen. Schmelzp.: 121°. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 65 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170—180° in CO_2 und Diäthylessigsäure. Liefert beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 150° Diäthyloxalsäure und Diäthylessigsäure (GUTHZEIT, *A.* 209, 235). — $Ca.C_7H_{10}O_4$. Wird aus der koncentrirten Lösung des Ammoniaksalzes durch $CaCl_2$, beim Erwärmen, krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.A$.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,990 bei 16°/15° (CONRAD). Siedep.: 195—198° (i. D.) bei 330 mm; 230—230,5° (kor.); spec. Gew. = 0,99167 bei 15°; = 0,98441 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 513).

7. **Butylmalonsäure** $CH_3.(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromcapronsäureäthylester mit KCN und wässerigem Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali (HELL, LUMPP, *B.* 17, 2218). Man neutralisirt das freie Kali mit HCl, fällt mit $CaCl_2$ und behandelt den Niederschlag mit HCl und Aether.

Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl mit rother bis violetter Farbe. Zerfällt bei 150° in CO_2 und Capronsäure. — $Ba.C_7H_{10}O_4$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 2,98 Thle. Salz. — $Pb.C_7H_{10}O_4$. Niederschlag, aus glänzenden Blättchen bestehend. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,0112 Thle. Salz. — $Cu.C_7H_{10}O_4 + H_2O$. Hellblaue, fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,0866 Thle. Salz. Wird bei 110° wasserfrei und ultramarinblau. — $Ag_2.C_7H_{10}O_4$. Sehr feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,119 Thle. Salz.

8. **Isobutylmalonsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isobutyljodid (GUTHZEIT, *A.* 209, 236).

Isobutylmalonsäure ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallinische Substanz, die bei 107° schmilzt. — Das Calcium- und Silbersalz sind unlösliche, wasserfreie Niederschläge (HJELT, *J.* 1882, 875).

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,983 bei 17°. Beim Behandeln mit Chlor liefert er den **Chlorisobutylmalonsäureester** $C_{11}H_{19}ClO_4 = C_4H_9.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2$ (GUTHZEIT, *A.* 209, 237). Siedep.: 245—247°; spec. Gew. = 1,091 bei 15°. Wird von Alkalien in Isobutyltartronsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeführt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Ester nur sehr langsam zersetzt.

9. **Propylbernsteinsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propyläthenyltricarbonsäure (G., WALTZ, *A.* 214, 59). $C_3H_7.C_2H_2(CO_2H)_3 = CO_2 + C_3H_7.C_2H_3(CO_2H)_2$. — Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 91°.

10. **Propylidendiessigsäure** (β-Aethylglutarsäure) $CH_3.CH_2.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure,

Propionaldehyd und Eisessig (KOMNENOS, *A.* 218, 167). $C_3H_6O + 2C_3H_4O_4 = C_7H_{12}O_4 + 2CO_2 + H_2O$.

Kleine Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 66—67°. Destillirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

7. Säuren $C_8H_{14}O_4$.

1. **Korksäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus suber) (BRUGNATELLI), Oelsäure (LAURENT, *A.* 28, 258; BROMEIS, *A.* 35, 96), Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 89), Leinöl (SACC, *A.* 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, *A.* 39, 166), Cocosfett (WIRZ, *A.* 104, 271), Mandelöl, Wallrath (ARPPE, *A.* 120, 292), Palmitolsäure (SCHRÖDER, *A.* 143, 33), Paraffin (POUCHET, *J.* 1874, 358). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht zwei Tage lang, gieſst die saure Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren Flüssigkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisirt ihn aus heiſsem Wasser um, schmilzt die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen (10 Thle. auf 1 Thl. Säure) Aether, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisirt und also reine Korksäure ist. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. Zunächst schieſst Azelaïnsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das man beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur aus Azelaïnsäure bestehend, hierauf Gemenge dieser Säure mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (ARPPE, *A.* 120, 288; *A.* 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelaïnsäure (DALE, *A.* 132, 244). GROTE (*A.* 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure flieſsen, wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die HNO_3 wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit $CaCl_2$ gefällt. Die ersten Niederschläge halten reine Azelaïnsäure, die letzten reine Korksäure. Aus einer heiſsen, wässerigen Lösung beider Säuren krystallisirt zuerst Azelaïnsäure aus, bei weiterem Erkalten folgen dann die Körner der Korksäure. (Vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 145).

Zolllange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäſsige Tafeln. Schmelzp.: 140°. Sublimirt bei 150—160°, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Destillirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung, gegen 300° (GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166). Verbrennungswärme für 1 g = 5,562 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 302). 100 Thle. Wasser lösen bei 15,5° 0,142 Thle. Säure (GANTTER, HELL); 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,809 Thle. Säure (G., H., *B.* 14, 1549). Fast unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Hexan C_6H_{14} und beim Destilliren mit Kalk in CO_2, H_2O und Suberon $C_7H_{12}O$.

Salze: ARPPE; GANTTER, HELL, *B.* 13, 1166. — $(NH_4)_2.C_8H_{12}O_4$. Quadratische Tafeln. Verliert beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei 120°. Bei stärkerem Erhitzen entsteht Suberaminsäure (A.). Verliert bei 110° allmählich alles Ammoniak. 100 Thle. H_2O lösen bei 25° 37,83 Thle. Salz (G., H.). — $Na.C_8H_{13}O_4$ (A.). — $Na_2.C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 49,91 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $K_2.C_8H_{12}O_4$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). — $Mg.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. 100 Thle. H_2O von 20° lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Sr.C_8H_{12}O_4$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). — $Ba.C_8H_{12}O_4$. Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 2,19 Thle. und bei Siedehitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). — $Zn.C_8H_{12}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 14° lösen 0,041 Thle. Salz (G., H.). — $Cd.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. 100 Thle. H_2O von 17° lösen 0,080 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Hg.C_8H_{12}O_4$. Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 7,5° lösen 0,012 Thle. Salz. — $Al_2(C_8H_{12}O_4)_2O$. 100 Thle. H_2O von 6,5° lösen 0,0094 Thle. Salz (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4$. Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,008 Thle. Salz (G., H.). — $Pb.C_8H_{12}O_4.2Pb.O$ (A.). — $Mn.C_8H_{12}O_4 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. H_2O von 13° lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Fe_4(C_8H_{12}O_4)_5O$. Hellrothbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von 9° lösen 0,0015 Thle. Salz (G., H.). — $Co.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpurrothes Salz mit $2H_2O$ und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 1,16 Thle., bei 18° 1,98 Thle., bei Siedehitze 0,85 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.C_8H_{12}O_4 + 4H_2O$. Apfelgrüne Krusten. 100 Thle. H_2O lösen bei 7,5° 0,791 Thle., bei 18° 1,26 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Blaugrün; bildet mit $2H_2O$ tief ultra-

marinblaue Krystallkörner. 100 Thle. H_2O von 16° lösen 0,024 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulverig. 100 Thle. H_2O von 8° lösen 0,0075 Thle. Salz (G., H.).

Dimethylester $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{12}O_4(CH_3)_2$. Spec. Gew. = 1,014 bei 18° (LAURENT).

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man digerirt 3 Thle. Korksäure mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. H_2SO_4 (GANTTER, HELL). — Flüssig. Siedep.: 280—282°. Spec. Gew. = 1,003 bei 15° (LAURENT). Siedep.: 282—286°; 251—253° (i. D.) bei 320 mm; spec. Gew. = 0,98516 bei 15°; 0,97826 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 517). Wird von wässerigem Ammoniak sehr langsam angegriffen.

Chlorkorksäure $C_8H_{13}ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

Bromkorksäure $C_8H_{13}BrO_4$. *Darstellung.* Man mischt, in Röhren, je 10 g trockne Korksäure mit 0,05 g rothem Phosphor und giebt vorsichtig 3 ccm Brom hinzu. Die Röhren werden zugeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, bis der Röhreninhalt gelb geworden ist. Dann entfernt man den gebildeten Bromwasserstoff durch Erwärmen und behandelt den Röhreninhalt mit heifsem Wasser, wobei Dibromkorksäure ungelöst bleibt. (Die in Lösung verbleibende Bromkorksäure gewinnt man durch Eindampfen und Ausschütteln mit Aether.) Die auskrystallisirte Bromkorksäure behandelt man mit Aether, um Korksäure zu entfernen, und dann mit Wasser von 60—70°, um beigemengte Dibromkorksäure abzuscheiden (GANTTER, HELL, *B.* 15, 145; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). Die in den Aether übergegangene Bromkorksäure befreit man von Korksäure durch Lösen in $CHCl_3$. Den Rest an beigemengter Dibromkorksäure entfernt man durch Uebergiefsen mit Wasser von höchstens 35°. Hierbei schmilzt Monobromkorksäure und kann abgesogen werden (HELL, REMPEL, *B.* 18, 813).

Scheidet sich aus koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung ölig ab und erstarrt erst beim Umrühren krystallinisch. Krusten (aus Aether). Schmelzp.: 100—101°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich in jedem Verhältniss in Wasser von 60—70°; äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, schwer in Benzol, CS_2 und Ligroïn. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen Oxykorksäure und deren Aethyläthersäure und mit Ag_2O eine bromfreie, krystallisirte, bei 137° schmelzende Säure. Mit KCN entsteht ein Nitril, das beim Kochen mit alkoholischem Kali wieder Korksäure regenerirt.

Dibromkorksäure $C_8H_{12}Br_2O_4$. *Bildung.* Man verfährt wie bei der Bromkorksäure und verwendet nur je 10 g Korksäure, 0,075 g rothen Phosphor und 6 ccm Brom (GANTTER, HELL, *B.* 15, 149; HELL, REMPEL, *B.* 18, 814).

Flache, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. In $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn und in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Ag_2O eine schwer krystallisirbare Säure. Mit alkoholischem Kali entstehen Dioxykorkdiäthyläthersäure und Suberkolsäure $C_8H_{10}O_4$.

2. **Isokorksäuren.** *Bildung.* Beim Kochen von Brombuttersäureäthylester mit fein vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren Korksäuren. Das Gemenge dieser Ester siedet bei etwa 245—247° (spec. Gew. = 1,0108 bei 0°). Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 100° werden die Ester verseift. Die freien Korksäuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 475 und 479).

α-Säure. Mikroskopische Nadeln. Sublimirt, theilweise unzersetzt, in Blättchen. Schmelzp.: 184—185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Pulveriger Niederschlag. — Der **Aethylester** ist nicht durch Alkalien verseifbar, und selbst Bromwasserstoffsäure wirkt bei 100° nur langsam ein.

β-Säure. Krystalle. Schmelzp.: 127°. Geht beim Erhitzen in ein öliges Anhydrid über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

$Ag_2.C_8H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag. — Der **Aethylester** wird von Alkalien schwer, von Bromwasserstoffsäure leicht, verseift.

3. **Pentylmalonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromönanthsäureäthylester mit KCN und wässerigem Alkohol und Zerlegen des Produktes mit Kali (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 626). — *Darstellung.* Wie bei Malonsäure. — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 140° in CO_2 und Oenanthsäure.

$Ca.C_8H_{12}O_4$. Wird als Krystallpulver gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,044 Thle. Salz. — Sr.Ā. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,091 Thle. und bei 100° 0,074 Thle. Salz. — Ba.Ā. Niederschlag, aus undeutlich krystallinischen Flocken bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,603 Thle. und bei 100° 0,66 Thle. Salz. — Cd.Ā. 100 Thle. Wasser

lösen bei 18° 0,0173 Thle. Salz. — $Pb.\bar{A}$. Feinkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,008 Thle. Salz. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 180° 0,089 Thle. Salz.

4. **Tetramethylbernsteinsäure** $(CH_3)_4.C_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Bromisobuttersäure-äthylester und Silberstaub entsteht bei 120—130° Tetramethylbernsteinsäureester (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Die freie Säure bildet kleine kugelige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,2 Thle. Säure. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — Das Ba-, Ca- und Pb-Salz sind voluminöse Niederschläge.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,012 bei 0°, = 1,0015 bei 13,5° (HELL, WITTEKIND).

5. **Diäthylbernsteinsäure** $\begin{matrix} CH_3.CH_2.CH.CO_2H \\ CH_3.CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus α-Jodbuttersäure-äthylester und Silberstaub erhält man bei 100° den Diäthylbernsteinsäureester $C_8H_{12}O_4.(C_2H_5)_2$. Dieser Diäthylester siedet bei 233—235°; spec. Gew. = 0,991 bei 15° (HELL, *B.* 6, 30).

6. **Dialdansäure.** *Bildung.* Aus Dialdan und Kaliumhypermanganatlösung (WÜRTZ, *Bl.* 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. Einbasische (dreiatomige?) Säure.

$Na.C_8H_{13}O_4$. Tafeln. — $K.C_8H_{13}O_4$. Zerfliefsliche Krystalle. — $Ca.(C_8H_{13}O_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_{13}O_4)_2$. Glasig. — $Ag.C_8H_{13}O_4$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

8. Säuren $C_9H_{16}O_4$.

1. **Normalazelaïnsäure** $CO_2H.(CH_2)_7.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 195—200° (TÖNNIES, *B.* 12, 1202). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 117—118°.

2. **Azelaïnsäure** (Lepargylsäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, *J.* 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, *A.* 104, 261), Ricinusöl (ARPPE, *A.* 124, 86). — *Darstellung.* Siehe Korksäure. Die ätherischen Mutterlaugen der Darstellung der Korksäure werden abdestillirt, der Rückstand mit $MgCO_3$ neutralisirt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Das abgeschiedene Salz wird abgesogen, aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (GANTTER, HELL, *B.* 14, 1552). — Schmelzpunkte und Verhalten beim Schmelzen der Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure: GANTTER, HELL.

Grofse Blätter oder lange, abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 106°. Destillirt oberhalb 360° gröfstentheils unzersetzt und ohne Anhydridbildung. Wird von kochender, koncentrirter Salpetersäure sehr langsam oxydirt. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15° (ARPPE), in 389 Thln. von 10° (GROTE, *A.* 130, 209), in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,108 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 11° 1,88 Thle. und bei 15° 2,68 Thle. Säure (GANTTER, HELL, *B.* 14, 561). Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Glühen mit Baryt Normalheptan C_7H_{16}. Beim Glühen mit Kalk entsteht ein komplexes Gemenge (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149).

Salze: ARPPE, *A.* 124, 95 und *Z.* 1865, 296; GANTTER, HELL. — Die Salze sind in Wasser viel löslicher als die entsprechenden korksauren Salze und meist in heifsem Wasser löslicher als in kaltem. — $NH_4.C_9H_{15}O_4$. Blättchen; in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz (G., H.). — $(NH_4)_2.C_9H_{14}O_4$. Blättchen. Verliert, schon über Schwefelsäure, NH_3 und geht in das saure Salz über. — $Na_2.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Blättchen. — $Na_2.C_9H_{14}O_4 + Na.C_9H_{15}O_4$. Krystallkörner (A.). — $K.C_9H_{15}O_4 + C_9H_{16}O_4$. Schwer lösliche, kugelige Aggregate (G., H.). — $K.C_9H_{15}O_4$ (G., H.). — $K_2.C_9H_{14}O_4$. Blättchen (G., H.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen, scheibenförmig gruppirten Nadeln (A.). — $Mg.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$. Fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 3,63 Thle. und bei 100° 4,74 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ca.C_9H_{14}O_4$. Eine ammoniakalische Azelaïnsäurelösung giebt erst beim Kochen mit $CaCl_2$ einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch) (GROTE). 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 0,186 Thle. und bei 100° 0,193 Thle. Salz (G., H.). — $Sr.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,930 Thle. und bei 100° 1,853 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). Scheidet sich beim Verdampfen seiner warmen, wässerigen Lösung mit $2H_2O$ in dünnen Krusten ab (A.). — $Ba(C_9H_{15}O_4)_2$. Pulver (A.). — $Ba.C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Undeutliche Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 26,5° 0,650 Thle. und bei 100° 0,628 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $(Ba.C_9H_{14}O_4)_2 + Ba(C_9H_{15}O_4)_2$. Körniger Niederschlag (A.). — $Zn.C_9H_{14}O_4$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,026 Thle.

Salz (G., H.). — $Cd.C_9H_{14}O_4$. Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,064 Thle. Salz (G., H.). — Die Quecksilbersalze sind krystallinische, in Wasser fast unlösliche Niederschläge. — Vom Thonerdesalz lösen 100 Thle. Wasser bei 13° 0,0011 Thle. (G., H.). — $Pb.C_9H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,006 Thle. Salz (G., H.). — $Mn.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$. Hellrothe Flitter und Blättchen (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,206 Thle. und bei 100° 0,108 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Fe(OH)(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$. Ziegelrother, pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 0,0018 Thle. Salz (G., H.). — $Co.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$. Hellrothe, lange, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,693 Thle. und bei 100° 0,225 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Ni.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$. Apfelgrüne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,683 Thle. und bei 100° 0,563 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). — $Cu.C_9H_{14}O_4$. Blaugrüner Niederschlag; 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,010 Thle. Salz (G., H.). — $Ag_2.C_9H_{14}O_4$. Pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,0015 Thle. Salz (G., H.). Hält nach GROTE bei 100° noch $^1/_2 H_2O$, das bei 150° entweicht.

Diäthylester $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedet unter Zersetzung bei 260° (ARPPE, *Z.* 1865, 298).

9. Säuren $C_{10}H_{18}O_4$.

1. **Sebacinsäure** (Fettsäure, Ipomsäure). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Oelsäure oder Oelsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, *A.* 35, 188). Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali (BOUIS, *A.* 80, 303; 97, 34). Beim Kochen von Wallrath, Stearinsäure (ARPPE, *Z.* 1865, 296), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapinsäure u. s. w. (MAYER, *A.* 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, *J.* 1874, 625) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man lässt Ricinusöl mit überschüssiger, stärkster Natronlauge einige Stunden bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, trocknet rasch und erhitzt ihn in einem eisernen Gefäfs, solange das Gemisch nach Oktylalkohol riecht. Dann schüttet man die Masse in kaltes Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, *B.* 7, 220).

Federartige Krystalle oder dünne Blättchen. Schmelzp.: 127°. Löst sich bei 100° in 50 Thln. Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei 17° in 1000 Thln. (NEISON, BAYNE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Oktan C_8H_{18}. Beim Glühen mit Kalk erhält man Sebacin $C_{10}H_{18}$, Valeraldehyd und Oenanthol (CALVI, *A.* 91, 100; PETERSEN, *A.* 103, 184; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149). Wird von Salpetersäure zu Adipin- und Bernsteinsäure oxydirt (ARPPE, *Z.* 1865, 295). Nach NEISON sind Salpetersäure und Chromsäuregemisch ohne Wirkung auf Sebacinsäure.

Salze: NEISON, *Soc.* 27, 301. — $Na.C_{10}H_{17}O_4$. — $Na_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $K.C_{10}H_{17}O_4$. $K_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $Mg(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Mg.C_{10}H_{16}O_4$. — $Ca.C_{10}H_{16}O_4$. Niederschlag. — $Sr(C_{10}H_{17}O_4)_2$. — $Ba(C_{10}H_{17}O_4)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $Ba.C_{10}H_{16}O_4$. Krystallkrusten. — $Zn.C_{10}H_{16}O_4$. — $Hg.C_{10}H_{16}O_4$. — $Hg_2.C_{10}H_{16}O_4$. — $Al(C_{10}H_{17}O_4)_3$. — $Pb.C_{10}H_{16}O_4$. Amorpher Niederschlag. — $Co.C_{10}H_{16}O_4$. Soll nach WITT (*B.* 7, 219) $2H_2O$ enthalten, was NEISON (*B.* 9, 280) nicht bestätigt fand. — $Cu.C_{10}H_{16}O_4$. — $Ag_2.C_{10}H_{16}O_4$.

Dimethylester $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(CH_3)_2$. Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Siedet nicht unzersetzt bei 288° (NEISON, *J.* 1876, 576; vgl. CARLET, *J.* 1853, 430).

Monäthylester (Aethylsebacinsäure) $C_{12}H_{22}O_4 = C_{10}H_{17}O_4.C_2H_5$ entsteht in kleiner Menge, neben dem Diäthylester, beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (NEISON, *J.* 1876, 577).

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Erstarrt bei 4—5°. Siedet unzersetzt bei 307—308°; spec. Gew. = 0,9650 bei 16° (NEISON, *J.* 1876, 576). Siedep.: 307—308° (kor.); spec. Gew. = 0,96824 bei 15°; = 0,96049 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 518).

Diisoamylester $C_{20}H_{38}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_5H_{11})_2$. Siedep.: über 360°. Spec. Gew. = 0,9510 bei 18° (NEISON, *J.* 1876, 577). — Beim Behandeln mit verdünntem alkoholischem Aetznatron entsteht ziemlich viel Sebacinsäure-Monoisoamylesternatrium $(C_5H_{11})Na.C_{10}H_{16}O_4$. Durch Essigsäure wird daraus der freie Monoisoamylester gefällt, ein Oel, das bei 10° krystallinisch erstarrt und bei 325° in Sebacinsäure und Sebacinsäurediisoamylester zerfällt. Es löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser (NEISON).

Sebacin $C_{16}H_{30}O_8$ (?) $= (C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$. *Bildung.* Aus Sebacinsäure und Glycerin bei 200°; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäure und Glycerin bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 293). — Krystallinisch.

2. **Säure aus Brommethyläthylessigsäure.** *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Methyläthylessigsäure, beim Behandeln von Brommethyläthylessigsäure mit Natriumamalgam (PAGENSTECHER, *A.* 195, 121). $2C_5H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$.

Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 184—194°. In kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in heifsem. Löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

3. **Heptylmalonsäure** $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptylbromid (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.: 97—98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Heptylessigsäure $C_9H_{18}O_2$. Das Baryum- und Silbersalz sind unlösliche Niederschläge.

Diäthylester $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 263—265° (VENABLE).

10. Brassylsäure $C_{11}H_{20}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassylsäurealdehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 45). Löst man das Gemenge dieser drei Körper in Alkohol, so krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet beim Stehen den öligen Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrome über und lässt ihn mit Brom und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet.

Schuppen. Schmelzp.: 108,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether.

$Ca.C_{11}H_{18}O_4 + 3H_2O$. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_{11}H_{18}O_4$.

11. Georetinsäure $C_{12}H_{22}O_4$ (?). *Vorkommen.* In der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weifsenfels (BRÜCKNER, *J.* 1852, 647). — *Darstellung.* Die Braunkohle wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand mit 80procentigem Alkohol erschöpft, hinterlässt Leukopetrin $C_{50}H_{84}O_3$, das aus absolutem Alkohol, (worin es bei Siedehitze wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen verschiedene Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das man mit koncentrirter Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger Körper $C_{25}H_{40}O_3$.

Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (von 80%) Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rückstande Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (BRÜCKNER).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst **Geomyricin** $C_{34}H_{68}O_2$ in mikroskopischen Krystallen. Schmelzp.: 80—83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die **freie Geocerinsäure** $C_{28}H_{56}O_2$ löst sich leicht in heifsem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerinsaurem Blei bleibt das indifferente **Geoceraïn** $C_{28}H_{56}O_2$. Dasselbe scheidet sich beim Eindampfen gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Gerstewitz: WACKENRODER, *J.* 1849, 710.

12. Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$. *Bildung.* Durch Behandeln der getrockneten Wurzel von Thapsia garganica L. mit Aether wird ein Harz ausgezogen, das sich unter Zersetzung, in kalter, koncentrirter wässeriger Kalilauge löst. Durch Säuren werden aus der alkalischen Lösung Thapsiasäure, Normalcaprylsäure und ein indifferenter, blasenziehender Körper ausgeschieden. Bleibt die alkalische Lösung 24 Stunden lang stehen, so krystallisirt thapsiasaures Kalium aus, das man mit wenig kaltem Wasser wäscht und dann durch HCl zerlegt (CANZONERI, *G.* 13, 514).

Glänzende Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Fast unlöslich in Wasser, CS_2 und Benzol; löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Destillirt bei starkem Erhitzen unzersetzt. Geht beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid in das Anhydrid $C_{16}H_{28}O_3$ über. Wird von Brom und Salpetersäure schwer angegriffen. Beim Glühen mit Baryt entstehen gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. — $K_2.C_{16}H_{28}O_4 + xH_2O$. Glänzende Prismen. — $Ba.C_{16}H_{28}O_4$ (bei 120°). Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{16}H_{28}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_{28}O_3$. *Darstellung.* Man kocht Thapsiasäure mit Essigsäureanhydrid (CANZONERI, *G.* 13, 516). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 71°.

13. Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$. *Vorkommen.* In der Flechte Roccella fuciformis (HEEREN, *Gm.* 7, 1379). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäure aufgekocht und das Unlösliche in verdünnter Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösung mit Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der

Wärme und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verdünntem Ammoniak und fällt die Lösung mit $CaCl_2$. Der Niederschlag wird mit HCl zerlegt (HESSE, *A.* 117, 334).

Prismen, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Borax und Soda. Schmelzp.: 132°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

Salze: HESSE. — Roccellsäure quillt in koncentrirter Kalilauge auf und löst sich erst beim Verdünnen mit Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen erhält man fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. — $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ba.C_{17}H_{30}O_4$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $2Pb.C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $Ag_2.C_{17}H_{30}O_4$.

Diäthylester $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{30}O_4(C_2H_5)_2$. Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen (HESSE, *A.* 117, 340).

Anhydrid. *Darstellung.* Man erhitzt Roccellsäure auf 220—280°, behandelt den Rückstand bis zur schwach basischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 117, 340).

Oel. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Löst sich leicht in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure $C_{17}H_{33}NO_3$ übergehend.

14. Säuren $C_{19}H_{36}O_4$.

1. **Dioktylmalonsäure** $C_{19}H_{36}O_4 = (C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumalkoholat und 2 Mol. Oktyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 163).

Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen auf 180° in CO_2 und Dioktylessigsäure $C_{18}H_{36}O_2$. — $Ca.C_{19}H_{34}O_4$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{23}H_{44}O_4 = C_{19}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 338—340°. Spec. Gew. = 0,896 bei 18°/15° (CONRAD, BISCHOFF).

2. **Cetylmalonsäure** $C_{16}H_{33}.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (1 Mol.) Natriumalkoholat und (1 Mol.) Cetyljodid (GUTHZEIT, *A.* 206, 357).

Feine Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (KRAFFT, *B.* 17, 1630). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Cetylessigsäure. — $Ba.C_{19}H_{34}O_4$ (K.). — $Ag_2.C_{19}H_{34}O_4$. Voluminöser Niederschlag (G.).

Der **Diäthylester** ist fest und wird durch wässerige Kalilauge sehr leicht verseift.

15. Säure $C_{25}H_{48}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen (von 1 Thl.) des Glykols $C_{25}H_{52}O_2$ mit ($2^1/_2$ Thln.) Natronkalk auf 250—260° (STÜRCKE, *A.* 223, 300). — Krystallinische Flocken (aus Ligroïn und Aether). Schmelzp.: 102,5°. Löslich in siedendem Benzol und Alkohol. — $Pb.C_{25}H_{46}O_4$ (bei 105°). Niederschlag. Zersetzt sich bei 125°. Unlöslich in siedendem Aether, Alkohol, Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig.

16. Dicetylmalonsäure $C_{35}H_{68}O_4 = (C_{16}H_{33})_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumalkoholat und (2 Mol.) Cetyljodid (FRANK, *A.* 206, 362).

Undeutliche Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Dicetylessigsäure. — $Ag_2.C_{35}H_{66}O_4$. Flockiger Niederschlag.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$. — Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen durch Einführen von Säureradikalen $C_nH_{2n-1}O$ in die Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$. Behandelt man z. B. das Natriumsalz des Acetylessigäthers mit Acetylchlorid, so erhält man den Ester der Diacetessigsäure. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = (CH_3.CO)_2.CH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Ebenso

entstehen die Homologen: $CH_3.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3OCl = (CH_3CO)_2.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 = NaCl$. — Auch durch die Einwirkung von Chloraceton C_3H_5ClO auf Acetessigäther hat man eine Ketonsäure $C_nH_{2n-4}O_4$ dargestellt.

Mehrere dreiatomig-zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ (Itamalsäure $C_5H_8O_5$ u. a.) verlieren sehr leicht Wasser und liefern Anhydride $C_nH_{2n-4}O_4$, die sich wie einbasische Säuren verhalten.

1. Diacetessigsäure (Acetylacetessigsäure) $C_6H_8O_4 = (CH_3.CO)_2.CH.CO_2H$.

Aethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von Natriumacetessigäther in eine ätherische Lösung von überschüssigem Acetylchlorid (ELION, *R.* 3, 248). — *Darstellung.* Man löst 9 g Natrium in 65 g Acetessigsäureäthylester, verdünnt mit demselben Volumen Aether, und tröpfelt 30 g Acetylchlorid, gelöst in dem doppelten Volumen Aether, hinzu (JAMES, *A.* 226, 211). Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit $NaHSO_3$, löst ihn dann in kalter Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt hierauf mit verdünnter H_2SO_4 und destillirt den gefällten Ester, nach dem Waschen und Trocknen, im Vakuum (ELION).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 200—205° (J.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 139—142° bei 95—100 mm; spec. Gew. = 1,101 bei 15° (E.); bei 15° = 1,064 (J.). Wenig löslich in Wasser. Beim Schütteln mit Eisenchloridlösung entsteht eine himbeerrothe Färbung. Wird durch kaltes Wasser langsam zersetzt in Essigsäure und Acetessigäther. Mit Natriumalkoholat entstehen Natriumacetessigäther und Essigsäureäthylester. Das Natriumsalz wird von Aethyljodid erst bei 150° angegriffen; dabei entsteht Aethylacetessigester (ELION). Acetylchlorid wirkt auf das Natriumsalz ein unter Rückbildung von Diacetessigester. — Starke Säure; treibt Essigsäure aus.

Salze: JAMES. — $Na.C_8H_{11}O_4$. *Darstellung.* Man versetzt Diacetessigester mit Natriumalkoholat und dann mit Aether (ELION, *R.* 3, 255). — Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn, löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich bald in Natriumacetat und Acetessigester. — $Ni(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus Diacetessigsäureester, $NiSO_4$ und NH_3. — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$. Himmelblauer, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupferacetat (Trennung des Diacetessigäthers von Acetessigäther). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird dann smalteblau. Schmilzt bei 148° zu einer grünen Flüssigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Alkohol und Aether mit blauer Farbe.

2. Säuren $C_7H_{10}O_4$.

1. **Methyldiacetessigsäure** (Acetylmethylacetessigsäure) $(CH_3.CO)_2.C(CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eingiefsen einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid in eine ätherische Lösung von Methylacetessigsäureäthylester (JAMES, *A.* 226, 219). — Siedet nicht unzersetzt bei 205—220°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt. Wird nicht gefällt durch Kupferacetat.

2. **Acetonylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Acetessigsäureäthylester und Chloraceton (WELTNER, *B.* 17, 67). $C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_2Cl = C_7H_9O_4.C_2H_5 + HCl$. — Der **Aethylester** ist flüssig. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure liefert er Pyrotritarsäureester $C_7H_7O_3.C_2H_5$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht etwas Acetonylaceton $C_6H_{10}O_2$.

3. Aethyldiacetsäure $C_8H_{12}O_4 = (CH_3.CO)_2.C(C_2H_5).CO_2H$.

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Natriumäthylacetessigsäureäthylester (erhalten durch Schütteln einer Lösung von Aethylacetessigester in viel Aether mit überschüssigem, wasserfreiem Aetznatron) mit Acetylchlorid (ELION, *R.* 3, 265).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 224—235°. Siedep.: 144—150° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,034 bei 15°. Unlöslich in Kalilauge. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Alkoholisches Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt Acetamid und Aethylacetessigester.

4. Säure $C_{10}H_{16}O_4$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Kochen des Anhydrides der γ-Oxyvaleriansäure mit (1 Mol.) Natriumalkoholat (FITTIG, *B.* 17, 3013). $2C_5H_8O_2 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$. Man verdunstet den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch HCl das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht das Anhydrid in die Säure über. — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether und $CHCl_3$. Schmelzp.: 130°. Zerfällt beim Schmelzen, beim Aufkochen

mit verdünnter Salzsäure oder bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 und den Körper $C_9H_{16}O_2$ (s. u.). — Einbasische Säure.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Flüssig. Sehr wenig löslich in Wasser. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 300°.

Verbindung $C_9H_{16}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_{10}H_{16}O_4$ oder ihres Anhydrides mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, *B.* 17, 3014). $C_{10}H_{16}O_4 = C_9H_{16}O_2 + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 169,5°. Wird durch kochende Kalilauge, Essigsäureanhydrid und durch Natriumamalgam nicht verändert. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Brom wirkt substituirend. Verbindet sich mit HBr bei 0° zu der **Verbindung** $C_9H_{16}Br_2O$, die bei 42° schmilzt und durch Wasser wieder in HBr und den Körper $C_9H_{16}O_2$ zerfällt.

5. Säure $C_{11}H_{18}O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemenge von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 83). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unzersetzt (?).

6. Säure $C_{12}H_{20}O_4$.. *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Kochen des Anhydrids der γ-Oxyisocapronsäure mit (1 Mol.) Natriumalkoholat (FITTIG, *B.* 17, 3013). $2C_6H_{10}O_2 = C_{12}H_{18}O_3 + H_2O$. — Verhält sich ganz wie die homologe Säure $C_{10}H_{16}O_4$. Schmelzp.: 106°. Zerfällt in der Wärme in CO_2 und den Körper $C_{11}H_{20}O_2$.

Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$. Flüssig. Verhält sich wie das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ (s. o.).

Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_{12}H_{20}O_4$ oder ihres Anhydrides mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, *B.* 17, 3014). $C_{12}H_{20}O_4 = C_{11}H_{20}O_2 + CO_2$. Flüssig. Siedep.: 209°. Verhält sich ganz wie die homologe Verbindung $C_9H_{16}O_2$, liefert nur mit HBr eine **flüssige Verbindung** $C_{11}H_{20}Br_2O$.

7. Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ (SCHRÖDER, *A.* 143, 35).

Blättchen. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{16}H_{27}O_4$. Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. In Alkohol fast unlöslich.

8. Säuren $C_{18}H_{32}O_4$.

1. **Stearoxylsäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ (OVERBECK, *A.* 140, 63).

Blätter. Schmelzp.: 86°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

$Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Fällt als krystallinisches Pulver nieder.

2. **Ricinstearoxylsäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von gepulverter Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ mit $1\frac{1}{2}$ Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der Masse mit Wasser. Das Silbersalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure durch Aether ausgeschüttelt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricinstearoxylsäure (ULRICH, *Z.* 1867, 550).

Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

$Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$. Voluminöser Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{31}O_4$. Körniger Niederschlag; wird durch Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

9. Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$. Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) bestehen fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in heifsem Weingeist (GÖBEL, *A.* 39, 237; WÖHLER, *A.* 41, 150). Daneben enthalten die Bezoare Lithobilinsäure (ROSTER, *J. Th.* 1879, 241). — *Darstellung.* Die Bezoare werden in kochendem Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt dieses in der Wärme mit $BaCl_2$, wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER).

Mikroskopische, hexagonale (GRATTAROLA, *J.* 1880, 831) Säulen. Schmelzp.: 204 bis 205°. Krystallisirt aus 33procent. Alkohol mit $1H_2O$ (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem absolutem Alkohol und in 29,4 Thln. bei 20°. Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem absolutem Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht beim Kochen mit Salzsäure in ein braunes Harz über (HOPPE, *J.* 1863, 655). Giebt mit Zucker und Vitriolöl die violettrothe Gallenreaktion (STRECKER, *A.* 67, 53). Färbt sich mit warmer konc. Salzsäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, SARZEAUD, *A.* 44, 289.

Das Natriumsalz krystallisirt nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heifsgesättigen Lösung (HOPPE). — $Ba(C_{20}H_{35}O_4)_2 + 10H_2O$. Lange, hexagonale Prismen (GRATTAROLA). Schmelzp.: 185—186° (R.). In Wasser und Alkohol leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Fällen der Salze mit Bleizucker entstehen basische Bleisalze. — $Ag.C_{20}H_{35}O_4$. Flockiger Niederschlag, löslich in Weingeist (ETTLING, WILL, *A.* 39, 242).

10. Dioxybehenolsäure $C_{22}H_{40}O_4$. *Bildung.* Aus Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 90—91°. In Alkohol schwer löslich. — $Ag.C_{22}H_{39}O_4$. Niederschlag.

2. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Säuren $C_4H_4O_4$.

Diese Säuren entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$: 1. Durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus den monohalogen substituirten Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. So zerfällt Brombernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in HBr und Fumarsäure. $C_4H_5BrO_4 = HBr + C_4H_4O_4$. — 2. Mehrere dihalogen substituirte Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ liefern beim Erhitzen mit Jodkalium und Kupfer Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. $C_4H_4Br_2O_4$ (Dibrombernsteinsäure) $+ 2KJ = C_4H_4O_4 + 2KBr + J_2$. — 3. Durch Einführen eines ungesättigten Alkoholradikals an die Stelle von Wasserstoff in der Malonsäure (vergl. S. 576). $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ Allylmalonsäure. Diese Reaktion gelingt, bei der Allylmalonsäure, durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit Allyljodid. Man kann aber auch ähnlich konstituirte Säuren darstellen durch Erwärmen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyd und Eisessig auf 100°. $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O$. Natürlich sind die entstandenen Verbindungen wenig beständig und zerfallen, in der Wärme, leicht in CO_2 und ungesättigte Säure, so dass z. B. beim Erhitzen von Malonsäure mit Acetaldehyd und Eisessig überhaupt keine Aethylidenmalonsäure entsteht, sondern nur deren Zersetzungsprodukte. $CH_3.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH:CH.CO_2 + CO_2H + H_2O$. Wendet man aber ein Gemenge von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und Malonsäureester an, so resultirt Aethylidenmalonsäureester.

Aus den ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ durch Einführung von CO_2, ebenso wie die Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ aus den Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $C_3H_3BrO_2$ (Bromakrylsäure) $+ CNK = C_3H_3(CN)O_2 + KBr$ und $C_3H_3(CN)O_2 + 2H_2O = NH_3 + C_3H_3(CO_2H)O_2$ (Maleïnsäure). Auch aus den Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ ist es gelungen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ darzustellen. So wird beim Behandeln von α-Chlorpropionsäureester mit Natriumalkoholat Tetrylendicarbonsäureester gebildet. $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 = 2HCl + C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ entstehen ferner aus den zweibasischen Hydroxysäuren $C_nH_{2n-2}O_5$ durch Erwärmen, wobei H_2O austritt. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH:CH_2.CO_2H + H_2O$.

Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind fest und meistens leicht löslich in Wasser. Sie verbinden sich direkt mit Haloïden, Haloïdsäuren und HClO. Eine direkte Anlagerung von H_2O gelingt aber nur ausnahmsweise (Bildung von Aepfelsäure aus Fumarsäure). Die Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind nicht flüchtig; beim Erhitzen spalten sich viele von ihnen in H_2O und Anhydrid. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatome enthalten, verlieren, in der Wärme, natürlich CO_2 und hinterlassen eine Säure $C_nH_{2n-2}O_2$. $C_3H_5.CH(CO_2H)_2$ (Allylmalonsäure) $= CO_2 + C_3H_5.CH_2.CO_2H$ (Allylessigsäure).

Die Zerlegung der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ durch den elektrischen Strom erfolgt überhaupt wie bei den organischen Säuren (vergl. S. 126). Bei den Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ kommen sehr häufig Umlagerungen vor. Fumarsäure $C_4H_4O_4$ liefert z. B., beim Erhitzen, das Anhydrid der isomeren Maleïnsäure. Ebenso entsteht aus Itakonsäure Citrakonsäureanhydrid, und die Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit Salpetersäure, in die isomere Mesakonsäure um. Aber auch die entgegengesetzte Reaktion gelingt: Citrakonsäure wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in Itakonsäure um.

Reihe isomerer Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ s. S. 561.

1. **Fumarsäure** $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH.CO_2H \\ \| \\ CH.CO_2H \end{matrix}$. *Vorkommen.* In Fumaria officinalis (WINCKLER, *A.* 4, 230), Lichen islandicus (PFAFF, *Berz. Jahresb.* 7, 216), Glaucium luteum (PROBST, *A.* 31, 248), im Kraut von Corydalis bulbosa (WICKE, *A.* 87, 225), in verschiedenen

Schwämmen: Agaricus piperatus (BOLLEY, *A.* 86, 44), Boletus pseudoignarius u. a. (DESSAIGNES, *A.* 89, 120). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Aepfelsäure $C_4H_6O_5$ auf 150° (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 11, 93; PELOUZE, *A.* 11, 265) und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit viel HBr (KEKULÉ, *A.* 130 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit PCl_5 und Zerlegen des gebildeten Chlorids mit Wasser (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 24). $Ca.C_4H_4O_5 + 3PCl_5 = C_4H_2O_2.Cl_2 + CaCl_2 + 3POCl_3 + 2HCl$ und $C_4H_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4O_4 + 2HCl$. Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali (MESSEL, *A.* 157, 20); beim Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). Beim Kochen von malonsaurem Silber mit Dichloressigsäure und wenig Wasser (KOMNENOS, *A.* 218, 169). $Ag_2.C_3H_2O_4 + C_2H_2Cl_2O_2 = C_4H_4O_4 + 2AgCl + CO_2$. Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit Methyljodid und Aetzkali (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 352). Fumarsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). $C_4H_4O_2.Cl_2 + Cl_2 = C_4H_2O_2.Cl_2 + 2HCl$. Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässerigen Lösung von Brenzschleimsäure (LIMPRICHT, *A.* 165, 289). Bei der Einwirkung von koncentrirtem Königswasser auf Proteïnstoffe (MÜHLHÄUSER, *A.* 101, 176). Beim Behandeln von β-Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes mit Kali; daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). $C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5 + 2KCN = C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 2KCl + HCN$ und $C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + NH_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Kochen von Chloräthenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, *A.* 214, 46). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_4O_4 + CO_2 + HCl + 3C_2H_5(OH)$. — *Darstellung.* Man erhitzt Aepfelsäure in Portionen von $^1/_2$ kg 40 Stunden lang, in einem emaillirten offenen Topf auf 140—150° im Oelbade, löst die völlig erstarrte Masse in heifsem Wasser, lässt erkalten und filtrirt die Fumarsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und nochmals in gleicher Weise behandelt (BAEYER, *B.* 18, 676; vgl. JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 147).

Geometrische Formeln der Fumar- und Maleïnsäure: LE BEL, *Bl.* 37, 300.

Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Molekularbrechungsvermögen des Natriumsalzes = 47,08 (ber. = 44,78) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Sublimirt bei 200° fast unzersetzt, ohne zu schmelzen. Geht bei der Destillation in Maleïnsäure, resp. Maleïnsäureanhydrid über. Maleïnsäureanhydrid liefert mit PCl_5 wieder Fumarsäurechlorid. Löslich in 148,7 Thln. Wasser von 16,5° (CARIUS, *A.* 142, 153); in 21 Thln. kaltem Weingeist von 76% (PROBST). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit konc. HJ in Bernsteinsäure über. Ebenso wirkt Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fumarsaurem Zink (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 110). Bei der Elektrolyse einer konc. wässerigen Lösung von fumarsaurem Natrium treten am + Pol Acetylen (und CO_2) auf, während am — Pol Natriumsuccinat gebildet wird (KEKULÉ, *A.* 131, 85). Fumarsäure verbindet sich, langsam in der Kälte, rasch bei 100°, mit Brom zu Dibrombernsteinsäure. Fumarsäure verbindet sich mit rauchender (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei 100° (im Rohr) zu Brombernsteinsäure. Verbindet sich mit HCl zu Chlorbernsteinsäure. Verbindet sich beim Kochen mit Kaliumsulfitlösung zu sulfobernsteinsaurem Kalium. Wird von Chamäleonlösung zu Traubensäure oxydirt. Bei 56stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf 100° entsteht inaktive Aepfelsäure $C_4H_6O_5$. Eine isomere Aepfelsäure entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150°. — Fumarsäureanhydrid existirt nicht: aus fumarsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Fumarsäure und Essigsäureanhydrid (A. LIAPIN, *Ж.* 13, 140). Von reinem Acetylchlorid wird Fumarsäure, in hoher Temperatur, völlig zersetzt; mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid entsteht aber ein Produkt, das bei der Destillation Maleïnsäureanhydrid liefert (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2792), neben etwas Chlorbernsteinsäureanhydrid. Nach PERKIN (*B.* 15, 1073) wird auch mit reinem Acetylchlorid und Fumarsäure bei 140° ein Produkt erhalten, das Maleïnsäureanhydrid und wenig Chlorbernsteinsäureanhydrid enthält.

Salze: RIECKHER, *A.* 49, 31; CARIUS, *A.* 142, 153. — $NH_4.C_4H_3O_4$. Monokline Prismen (DELFFS, *J.* 1850, 371). — $Na_2.C_4H_2O_4$. Krystallisirt mit $1H_2O$ und mit $3H_2O$. — $K.C_4H_3O_4$. Krystallisirt in dicken (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, *B.* 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich. — $2K.C_4H_3O_4 + C_4H_4O_4$. Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 2,66 Thle. In Alkohol unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). — $K_2.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. — $Mg.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. Hält bei 100° noch $2H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Tafeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1^1/_2H_2O$ (CARIUS). — $Sr.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,9663 Thle. wasserfreies Salz (CARIUS). Hält $3H_2O$; geht beim

Kochen mit Wasser in das wasserfreie, in Wasser so gut wie unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). — $Zn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$ und $+ 4H_2O$. — $Hg_2.C_4H_2O_4$. — $Pb.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Schiefrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO + H_2O$ (bei 100°). Wird durch Fällen von kochender Bleiessiglösung mit fumarsaurem Ammoniak erhalten (vgl. OTTO, *A.* 127, 178). — $Mn.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Fe(OH).C_4H_2O_4$ (bei 200°). Zimmtbrauner, unlöslicher Niederschlag. — $Co.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4 + 4H_2O$. — $Cu.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Wird als blaugrünes Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Fumarsäure (R.). Hält, nach dem Trockenen über Schwefelsäure, $1H_2O$ (CARIUS). — $Ag_2.C_4H_2O_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz $1H_2O$, das bei 90° entweicht. Es löst sich reichlich in heifsem Wasser.

Fumarsäureester. Man stellt dieselben am besten dar durch Behandeln von Fumarsäure mit Alkoholen und H_2SO_4. Wendet man HCl an der Stelle von H_2SO_4 an, so ist dem Produkte Chlorbernsteinsäureester beigemengt. Beim Erwärmen der Fumarsäureester mit (alkoholhaltigen) Natriumalkoholaten entstehen Ester von Oxybernsteinäthersäuren (PURDIE, *Soc.* 39, 356). $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2 + Na.C_2H_5O = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5$ und $C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.NaO$. Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleïnsäureester glatt in Fumarsäureester über (ANSCHÜTZ). Die Fumarsäureester der Phenole zerfallen beim Destilliren erst in CO_2 und Zimmtsäureester und dann in CO_2 und Kohlenwasserstoffe (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = CO_2 + C_9H_7O_2.C_6H_5$ und $C_9H_7O_2.C_6H_5 = CO_2 + C_{14}H_{12}$ (Stilben).

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, *Ж.* 11, 288).

Trikline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 717). Schmelzp.: 105—107°. Schmelzp.: 102°; Siedep.: 192° (i. D.) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Monoäthylester (Aethylfumarsäure) $C_6H_8O_4 = C_4H_3O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Fumarsäure mit 1,5 Thln. absolutem Alkohol auf 120°. Entsteht aber nicht bei partieller Verseifung des Fumarsäurediäthylesters mit Kali (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 297).

Leicht schmelzbare Krystallblättchen, wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether. — $Ag.C_2H_5.C_4H_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser von 8,9°; in 331 Thln. von 12,1°.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurediäthylester und PCl_5 (HENRY, *A.* 156, 177). Aus C_2H_5J und fumarsaurem Silber (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1644; 12, 2282). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemenge von 149 Thln. Fumarsäure, 450 g absoluten Alkohols und 15 g H_2SO_4 vier Stunden lang im Wasserbade (PURDIE, *Soc.* 39, 346).

Siedep.: 218° (kor.) bei 745,7 mm (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 299); spec. Gew. = 1,106 bei 11° (HENRY); 1,0522 bei 17,5° (ANSCHÜTZ). Dampfdichte = 170,4—171,3 (statt 172, gegen H = 2). Verbindet sich mit Brom zu Dibrombernsteinsäureester (Schmelzp.: 57 bis 58°) (OSIPOW, *Ж.* 11, 284).

Diisobutylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_4H_2O_4(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 170° bei 160° mm (PURDIE). Liefert beim Erwärmen mit Natriumisobutylat Isobutoxylbernsteinsäure $C_4H_5(OC_4H_9)O_4$.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus PCl_5 und Aepfelsäure (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 26), Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86) oder Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Vgl. Maleïnsäurechlorid.

Siedep.: 160° (P.); 60° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1947). Verbindet sich bei 140—150° mit Brom zu Dibrombernsteinsäurechlorid. Liefert mit fumarsaurem Silber Maleïnsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2545).

Chlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Weinsäure mit 5,5 Thln. PCl_5 wird Chlorfumarsäurechlorid $C_4HClO_2.Cl_2$ erhalten, das man durch Erhitzen im Luftstrome auf 120° von beigemengtem $POCl_3$ befreit (PERKIN, DUPPA, *A.* 115, 105). Das Chlorid giebt mit Wasser Chlorfumarsäure und mit Alkohol Chlorfumarsäureester. Chlorfumarsäurechlorid entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 28). — Kleine Warzen. Schmelzp.: 191° (KAUDER). Sublimirt unzersetzt und ohne ein Anhydrid zu bilden. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum löslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, *A.* 129, 373). Zersetzt sich etwas durch rasches Erhitzen auf hohe Temperatur. Durch Erhitzen von Chlorfumarylchlorid mit PCl_5 auf 230° entstehen die beiden Chloride C_4Cl_6O (s. S. 618), und zwar das β-Chlorid in gröfserer Menge.

Salze: KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 30. — $K.C_4H_2ClO_4$. Wasserklare Prismen. — $Ba.C_4HClO_4 + 3H_2O$. Wasserklare Prismen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag_2.C_4HClO_4$. Ziemlich unbeständiger, amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_6H_7ClO_4 = C_4HClO(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 224° (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 32).

Diaethylester $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$. HENRY (*A.* 156, 178) erhielt Chlorfumarsäureester aus Weinsäureester und PCl_5. Zur Darstellung desselben lässt man absoluten Alkohol allmählich zu Chlorfumarsäurechlorid fließen. Man fällt mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Siedep.: 243—245° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,178 bei 20° (CLAUS, *A.* 191, 80). Cyankalium wirkt in wässerig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit Kali oder Salzsäure, so resultirt Bernsteinsäure (CLAUS). $C_4H_3ClO_4 + HCN = C_4H_3(CN)O_4 + HCl$. — $C_4H_3(CN)O_4 + HCN = C_4H_4(CN)_2O_4$ (Dicyanbernsteinsäure) und $C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = C_4H_6O_4 + 2CO_2 + 2NH_3$.

Bromfumarsäure $C_4H_3BrO_4$ s. S. 619.

Dimethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Brommaleïnsäuredimethylester mit Jod (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284). — Schmelzp.: 30°.

Dibromfumarsäure $C_4H_2Br_2O_4 = CO_2H.CBr:CBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ (BANDROWSKI, *B.* 12, 2213).

Scheidet sich aus kaltem Wasser in langen Krystallen ab. Schmilzt bei 219—220° unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether äußerst leicht löslich. Wird von überschüssigem Brom total zerstört. Scheint beim Destilliren in die isomere Dibrommaleïnsäure überzugehen.

$Pb.C_4Br_2O_4$. Kurze Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. Verbrennt ohne Explosion. — $Ag_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, explodirt heftig beim Erhitzen.

2. **Isofumarsäure** s. Isomalsäure $C_4H_6O_5$.

3. **Maleïnsäure** $C_4H_4O_4 = CO_2H.CH_2.C.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Aepfelsäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 11, 93; PELOUZE, *A.* 11, 263) oder Fumarsäure (PELOUZE). Fumarsäure liefert beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Eisessig auf 100° Maleïnsäureanhydrid; dieser Körper entsteht auch aus fumarsaurem Silber und Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2545). Chlor- und Brombernsteinsäureanhydrid zerfallen bei der Destillation glatt in HCl, resp. HBr und Maleïnsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 643). Ebenso verhält sich Acetyläpfelsäureanhydrid, also, wie es scheint, die Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf 180°, neben Bernsteinsäure, Silber und Kohle (BOURGOIN, *Bl.* 20, 70) $Ag_2.C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2$. Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Aethyldichloracetat entsteht ein Ester (Maleïnsäureester?), der beim Verseifen mit Baryt Maleïnsäure liefert (TANATAR, *B.* 12, 1563). $2CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + 4Na = 4NaCl + C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Entsteht, neben Aepfelsäure, beim Kochen von α-Bromakrylsäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten α-Cyanakrylsäure durch Kali (TANATAR, *B.* 13, 159). $CH_2:CBr.CO_2H + KCN = CH_2:CCN.CO_2H + KBr$ und $CH_2:CCN.CO_2H + 2H_2O = C_2H_2(CO_2H)_2 + NH_3$. Beim Kochen von Trichlorphenomalsäure mit Baryt (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 185). $C_5H_5Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_4O_4 + CHCl_3$. — *Darstellung.* Man destillirt Aepfelsäure rasch bei 200° und führt das Destillat, durch Behandeln mit Acetylchlorid, in Maleïnsäureanhydrid über. Letzteres wird durch Destillation gereinigt, aus Eisessig oder $CHCl_3$ umkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). — Man übergießt Aepfelsäure mit überschüssigem Acetylchlorid und destillirt das Produkt, sobald die Entwickelung von HCl nachlässt (PERKIN, *B.* 14, 2547; ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791).

Monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 716; vgl. LOSCHMIDT, *J.* 1865, 394). Schmelzp.: 130°. Molekularbrechungsvermögen = 39,90 (ber. = 37,6) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347); in der Maleïnsäure ist daher, ganz wie in der Fumarsäure, eine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome anzunehmen (KANONNIKOW). Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf 100° völlig in Wasser und Anhydrid (REICHER, *R.* 2, 312). Fängt bei 160° zu sieden an und geht bei rascher Destillation größtentheils unzersetzt über, weil das überdestillirende Anhydrid sich sofort wieder mit dem abgespaltenen Wasser verbindet. Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. Löslich in 2 Thln. Wasser von 10° (LASSAIGNE). Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfitlösung oder bei der Elektrolyse verhält sich Maleïnsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbindet sie sich, schon in der Kälte, rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber zugleich ein Theil Maleïnsäure in Fumarsäure über (PETRI, *A.* 195, 59). Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu inaktiver Weinsäure oxydirt. Beim Aufkochen

mit konc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure geht Maleïnsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134), ebenso beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93) und beim Erwärmen mit Salzsäure (KEKULÉ, STRECKER, *A.* 223, 186). Umwandlung der Maleïnsäureester in Fumarsäureester s. S. 615. Bleibt Maleïnsäure (oder ihr Anhydrid) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, so entstehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188, 91).

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleïnsäure in auffallender Weise durch ihre bedeutend gröfsere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher, aus ihren Salzen, nicht durch Mineralsäuren gefällt. Maleïnsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäure nicht.

Salze: BÜCHNER, *A.* 49, 60. — $Na.C_4H_3O_4 + 3H_2O$. Trikline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). — $Na_2.C_4H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. — $K.C_4H_3O_4 + {}^1/_2H_2O$. — $K_2.C_4H_2O_4$ (bei 100°). — $Mg(C_4H_3O_4)_2 + 6H_2O$. — $Mg.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. — $Ca(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $Ca.C_4H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Sr(C_4H_3O_4)_2 + 8H_2O$. — $Sr.C_4H_2O_4 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ba(C_4H_3O_4)_2 + 5H_2O$. — $Ba.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. Beim Neutralisiren einer konc. wässerigen Maleïnsäurelösung mit Barytwasser entsteht, nach einigen Minuten, eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. Hält $1H_2O$ (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2283). Nach BÜCHNER krystallisirt das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. — $Zn.C_4H_2O_4 + 2H_2O$. — $Ni.C_4H_2O_4$ (bei 100°). — $Pb.C_4H_2O_4 + 3H_2O$. Freie Maleïnsäure wird durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht, auf Wasserzusatz, in Blättchen über. Unlöslich in Essigsäure (PELOUZE). — $Pb.C_4H_2O_4 + PbO$ (bei 100°). *Darstellung.* Man tröpfelt maleïnsaures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich später krystallinisch aus (OTTO, *A.* 127, 178). — $Cu.C_4H_2O_4$. Hellblaue Krystalle, in kochendem Wasser wenig löslich. — $Cu.C_4H_2O_4 + 2NH_3 + 2H_2O$. — $Ag.C_4H_3O_4$ (bei 100°).

Die Maleïnsäureester werden durch Behandeln von maleïnsaurem Silber mit Alkyljodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die Maleïnsäureester beim Erwärmen mit Jod quantitativ in Fumarsäureester übergehen (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

Dimethylester $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$. Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); spec. Gew. = 1,1529 bei 14°. Geht, mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumarsäureester und dann in Dibrombernsteinsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.). Giebt mit Brom Dibrombernsteinsäureäthylester.

Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$. *Bildung.* Siehe Fumarsäurechlorid (S. 615). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Maleïnsäureanhydrid scheint zunächst Maleïnsäurechlorid zu entstehen (ANSCHÜTZ, WIRTZ). Destillirt man das Produkt im Vakuum, so geht bei 70—71° bei 11 mm Maleïnsäurechlorid über, das aber bei längerem Stehen oder beim Destilliren an der Luft sich in Fumarsäurechlorid umwandelt.

Anhydrid $C_4H_2O_3$. *Bildung.* Bei raschem Destilliren von Maleïnsäure (oder Fumarsäure) und Beseitigen des zuerst übergehenden Wassers. — *Darstellung.* Siehe Maleïnsäure. — Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). Schmelzp.: 60° (FITTIG, *A.* 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). Siedep.: 196° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88); 202° (i. D.) (ANSCHÜTZ); 82° bei 14 mm. (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791). Dampfdichte = 94—98,3 (gegen Wasserstoff = 2) (HÜBNER, SCHREIBER, *Z.* 1871, 713). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid. Wird von Wasser leicht in Maleïnsäure übergeführt. Giebt mit PCl_5 Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Liefert beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100° Chlorbernsteinsäure.

Chlormaleïnsäure $C_4H_3ClO_4$. Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomalsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) Säure enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt (CARIUS, *A.* 142, 139; vgl. dagegen: KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 183). Erwärmt man sie mit Barytwasser, so entstehen $BaCl_2$, $BaCO_3$ und chlormaleïnsaures Baryum. Man entfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neutralisirt die Hälfte der Lösung mit Potasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Hälfte Säure, schwerlösliches saures chlormaleïnsaures Kalium (CARIUS, *A.* 155, 217).

Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt bei 180° unter Anhydridbildung; das Anhydrid verbindet sich mit Wasser zu Chlormaleïnsäure. Wird von HJ zu Bernsteinsäure reducirt.

Salze: CARIUS. — $K.C_4H_2ClO_4 + H_2O$. Rhombische(?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 6,13 Thle. wasserhaltigen Salzes. — $Ba.C_4HClO_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystallrinden, in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Pb.C_4HClO_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag.

Chlormaleïnsäure (oder Chlorfumarsäure?) $C_4H_3ClO_4$. *Bildung.* Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit rauchender Salzsäure (BANDROWSKI,

B. 15, 2695). — Warzen aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 178° (B.). Destillirt unter Zersetzung bei etwa 190°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_4H_2ClO_4$. Tetragonale Prismen (B.). Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4HClO_4 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Wird sehr bald krystallinisch. — $Ag_2.C_4HClO_4 + H_2O$. Feinkrystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen bestehend (B.).

Dichlormaleïnsäure $C_4H_2Cl_2O_4 = C_2Cl_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Imids (s. d.) dieser Säure $C_4Cl_2O_2.NH$ (dargestellt durch Kochen von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid mit Wasser) mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2395). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure entsteht, neben NH_3 und Tetrachlorpyrrol, beim Schütteln von Pyrrol mit einer Lösung von NaClO (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1744). Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erwärmen der beiden Chloride C_4Cl_6O (s. unten) mit Vitriolöl (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 3). Eine kleine Menge Dichlormaleïnsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 27).

Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid $C_4Cl_2O_3$. Umwandlung in α-Dichlorakrylsäure s. d. Imid der Dichlormaleïnsäure. — $Ag_2.C_4Cl_2O_4$. Krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Verpufft beim Erhitzen. Ziemlich löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_6H_6Cl_2O_4 = C_4Cl_2O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 5). — Flüssig. Siedep.: 225°.

Anhydrid $C_4Cl_2O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Dichlormaleïnsäure (CIAMICIAN, SILBER). — Blättchen. Schmelzp.: 119—120°. Sublimirbar. Sehr löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Löst sich langsam in Wasser, dabei in die Säure übergehend.

Chloride C_4Cl_6O. *Bildung.* Beim Erhitzen von Succinylchlorid mit PCl_5 auf 230° entstehen zwei isomere Chloride (α und β) C_4Cl_6O (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 2). $C_4H_4O_2.Cl_2 + 4PCl_5 = C_4Cl_6O + 4HCl + POCl_3 + 3PCl_3$. Beim Erhitzen von Chlorfumarsäurechlorid (aus Weinsäure und PCl_5) mit PCl_5 auf 230° entsteht vorwiegend das β-Chlorid C_4Cl_6O, neben dem α-Chlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 33). — *Darstellung.* Man kocht (1 Mol.) Bernsteinsäure mit (2 Mol.) PCl_5 und destillirt das Produkt, wobei das über 130° Siedende getrennt aufgefangen wird. Je 30 g dieses Destillates erhitzt man mit 45 g PCl_5, im Rohr, auf 230° und fraktionnirt das erhaltene Produkt. Den bei 125—215° siedenden Antheil trägt man in Wasser ein und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei geht zunächst flüssiges α-Chlorid über, dann festes β-Chlorid (KAUDER).

α-Chlorid $C_2Cl_2{<}{}^{CCl_2}_{CO}{>}Cl_2$ (?). Flüssig. Siedet gegen 200°. Destillirt unzersetzt mit Wasserdämpfen. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 130° oder durch Kochen mit wässeriger Natronlauge sehr langsam in Dichlormaleïnsäure umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt rasch durch alkoholisches Natron und beim Erhitzen mit Vitriolöl. Nimmt direkt weder Chlor noch Brom auf. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) entsteht Bernsteinsäure. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Chlorids wird sofort NH_4Cl abgeschieden. Mit Anilin entsteht eine bei 196° schmelzende, krystallisirte Verbindung. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 240—270° geht das α-Chlorid C_4Cl_6O zum Theil in das β-Chlorid über, gleichzeitig wird C_2Cl_6 gebildet.

β-Chlorid $C_2Cl_2{<}{}^{CCl_2}_{CCl_2}{>}O$ (?). *Bildung.* Siehe das α-Chlorid. Entsteht auch beim Erhitzen des α-Chlorids mit PCl_5 auf 240—250° (KAUDER). — Blätter. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 209°. Riecht campherig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. Sublimirt äufserst leicht. Besitzt dieselbe Dampfdichte wie das α-Chlorid. Ist gegen Wasser beständiger als das α-Chlorid, da es selbst beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 130° kaum zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Vitriolöl erfolgt aber Bildung von Dichlormaleïnsäureanhydrid. Alkoholisches Ammoniak wirkt selbst bei 130° schwer ein; bei 140° erfolgt bereits Verkohlung. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

Brommaleïnsäuren $C_4H_3BrO_4$. 1. Säure $\begin{matrix}CHBr.CO_2H\\ \dot{C}.CO_2H\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure Isodibrombernsteinsäure, Isobrommaleïnsäure und Dibrommaleïnsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 180° (KEKULÉ, *A.* 130, 1). Beim Kochen von neutralem dibrombernsteinsaurem Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während $BaBr_2$ und saures brommaleïnsaures Baryum gelöst bleiben (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 367). $2C_4H_2Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_2BrO_4)_2 + BaBr_2$. Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleïnsäure und sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim

Erhitzen von Fumarsäure mit (zwei Atomen) Brom und 20 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° (CARIUS, *A.* 149, 264). Man entzieht die Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält, beim Krystallisiren des Rückstandes über Schwefelsäure, zunächst Isobrommaleïnsäure und dann Brommaleïnsäure. Das Bromid $C_2HBr(CO.Br)_2$ der Brommaleïnsäure entsteht beim Eintragen von Brom in, mit Wasser angerührte, β-Dibrombrenzschleimsäure (HILL, SANGER, *B.* 17, 1761). — *Darstellung.* 1 Thl. Dibrombernsteinsäure wird zwei bis drei Stunden lang mit 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (PETRI, *A.* 195, 62).

Strahlig vereinigte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 128° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfliefst an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und dann in Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleïnsaurem Natrium entsteht am + Pol Kohlenoxyd (neben HBr) (KEKULÉ, *A.* 131, 87). $Na_2.C_4HBrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$. Beim Kochen mit verdünnter Barytlösung wird Brommaleïnsäure nicht verändert; beim Kochen mit überschüssigem, koncentrirtem Aetzbaryt entstehen HBr, Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleïnsäure gebildet (PETRI). Aus Brommaleïnsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester resultirt Propargylentetracarbonsäureester $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Brommaleïnsaures Silber ist ziemlich beständig und krystallisirt fast unzersetzt aus siedendem Wasser (KEKULÉ; SCHERKS, *A.* 227, 234).

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 371. — $Ca.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen. Verliert $1H_2O$ über Schwefelsäure (K.). — $Ca.C_4HBrO_4 + Na_2.C_4HBrO_4 + 4H_2O$. — $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). — $Ba.C_4HBrO_4 + 4H_2O$ (C.). Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. — $Pb.C_4HBrO_4 + H_2O$. Brommaleïnsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden Niederschlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. Beim Erkalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Bleizucker (KEKULÉ, *A.* 130, 10). — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Käsiger Niederschlag, fast unzersetzt löslich in siedendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend.

Dimethylester $C_6H_7BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (bei Abwesenheit freien Jodes) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2284).

Siedep.: 237—238°, oder 126—129° bei 30—40 mm. Geht beim Erwärmen mit Jod in Monobromfurmarsäureester über.

Diäthylester $C_8H_{11}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 256°, oder 143° bei 30—40 mm, spec. Gew. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

Bromid $C_4HBr_3O_2 = C_2HBr(CO.Br)_2$ s. Brombrenzschleimsäure S. 564.

Anhydrid C_4HBrO_3. *Bildung.* Bei der Destillation von Brommaleïnsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 368). Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid, im Rohr, auf 180° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88). Aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—130° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884).

Siedep.: 215° (i. D.). Geht an feuchter Luft in Brommaleïnsäure über. Verbindet sich mit rauchender HBr, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben entsteht Isobrommaleïnsäure (ANSCHÜTZ).

2. Isobrommaleïnsäure (Bromfumarsäure?) $C_4H_3BrO_4 = \begin{matrix} CBr.CO_2H \\ \vdots \\ CH.CO_2H \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Isodibrombernsteinsäure auf 180° oder Kochen derselben mit Wasser (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 91; *A.* 130, 1). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser, im Rohr, bei 140° (BANDROWSKY, *B.* 12, 345). Aus Brommaleïnsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (PETRI, *A.* 195, 67; ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1885). Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2697). Beim Kochen von β-Brombrenzschleimsäure mit verdünnter H_2SO_4 (HILL, SANGER, *B.* 17, 1763). — *Darstellung.* Siehe Brommaleïnsäure.

Blätter. Schmelzp.: 177—178° (PETRI, *A.* 195, 63). In Wasser ausnehmend löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die freie Säure geht durch Destillation oder Erhitzen auf 200° in Brommaleïnsäure, resp. deren Anhydrid über. Giebt mit Brom dieselbe Tribrombernsteinsäure wie Brommaleïnsäure. Giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam Fumarsäure und dann Bernsteinsäure (PETRI). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei 100° unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. — $Pb.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Niederschlag, leicht löslich in Bleizucker. Wird aus dieser Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt (KEKULÉ, *A.* 130, 8). — $Ag_2.\bar{A}$. Körnig-krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. Das Silbersalz zersetzt sich äufserst leicht beim Kochen mit Wasser. Die Lösung des Salzes in verdünnter HNO_3 scheidet beim Kochen kein AgBr ab (K.).

3. Säure $C_4H_3BrO_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, wässerigen Lösung von Mucobromsäure mit (1½ Mol.) Barythydrat (HILL, *B.* 17, 239). $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_4H_3BrO_4 + HBr$. Aus der (durch CO_2 vom Baryt befreiten) Lösung wird durch Alkohol das Baryumsalz gefällt.

Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 abgeschieden, ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 111—112°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv granatroth gefärbt. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — $K_2.C_4HBrO_4 + H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_4HBrO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $1H_2O$. — $Ag_2.C_4HBrO_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4 = \begin{matrix} CBr_2.CO_2H \\ \dot{C}.CO_2H \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Bromiren von Bernsteinsäure (s. Brommaleïnsaure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, sehr leicht aber mit den Dämpfen von koncentrirter Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich daher durch Destillation von Brommaleïnsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (KEKULÉ, *A.* 130, 2). Entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure; von Oxydationsmitteln (Ag_2O, Bromwasser, HNO_3) auf Mucobromsäure $C_4H_2Br_2O_3$ (HILL, *B.* 13, 734; vgl. LIMPRICHT, *A.* 165, 294). Bei der Oxydation von α-Dibrombrenzschleimsäure und Tribrombrenzschleimsäure mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, *B.* 17, 1759).

Undeutliche, nadelförmige Krystallaggregate. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Anhydrid über. Schmelzp.: 123,3° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 558). Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 19° 5,66 Thle. wasserfreies Salz (HILL). Fast unlöslich in verdünntem Alkohol. — $Pb.C_4Br_2O_4 + H_2O$. Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. — $Ag_2.C_4Br_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig beim Schlag. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° scheidet sich AgBr ab, und es entsteht Dioxymaleïnsäure $C_4H_4O_6$ (BOURGOIN, *Bl.* 22, 443).

Anhydrid $C_4Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Dibrommaleïnsäure im Kohlensäurestrome (HILL, *B.* 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 114 bis 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Ligroïn. Löst sich langsam in Wasser, dabei in Dibrommaleïnsäure übergehend.

Jodmaleïnsäure (Jodfumarsäure) (?) $C_4H_3JO_4$. *Bildung.* Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$ mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKY, *B.* 15, 2697).

Feine, glasglänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 182—184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K.C_4H_2JO_4$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.C_4HJO_4 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ag_2.C_4HJO_4$. Amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag.

2. Säuren $C_5H_6O_4$.

Itakon-, Citrakon- und Mesakonsäure stehen in demselben Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleïnsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäureanhydrid über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit konc. Jodwasserstoffsäure, in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° wird Citrakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natriumamalgam dieselbe Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Die Additionsprodukte von Brom, Haloïdsäuren u. s. w. sind aber verschieden und werden daher als Ita-, Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure u. s. w. bezeichnet.

Durch Erhitzen der drei Säuren $C_5H_6O_4$ mit Isobutylalkohol bestimmte MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 527) die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung dieser Säuren. Er fand dieselbe für Itakonsäure = 29,30, für Mesakonsäure = 37,87 und für Citrakonsäure = 47,42. — Citrakon- und Mesakonsäureester besitzen eine gleiche Molekularrefraktion, und müssen daher in diesen Säuren die Kohlenstoffatome in gleicher Weise unter einander gebunden sein (BRÜHL, *B.* 14, 2736). Dem widersprechen die im Texte aufgeführten rationellen Formeln dieser Säuren von FITTIG.

1. **Itakonsäure** $\ddot{C}H.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (F.) $= CH_2 < \begin{smallmatrix} CH.CO_2H \\ CH.CO_2H \end{smallmatrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Citronensäure (BAUP, *A.* 19, 29), Akonitsäure (CRASSO, *A.* 34, 63) oder Itamalsäure $C_5H_8O_5$ (SWARTS, *Z.* 1867, 649). Aus Citronensäure und reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 264). Aus Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). Beim Behandeln von β-Chlor-β-Crotonsäure mit alkoholischem Cyankalium in der Kälte scheint ein Itakonsäurenitril zu entstehen (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1090). $C_4H_4ClO_2.C_2H_5 + KCN + 2H_2O = C_4H_4(CN)O_2.C_2H_5 + KCl + 3H_2O = C_5H_6O_4 + C_2H_5.OH + KCl + NH_3$. — *Darstellung.* Citrakonsäureanhydrid wird mit 2—3 Vol. Wasser 6—8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt in flache Schalen ausgegossen. Die von der auskrystallisirten Itakonsäure abgegossene Mutterlauge, welche beim Koncentriren keine Krystalle mehr giebt, wird auf's neue mit Wasser erhitzt (FITTIG, *A.* 188, 72; WILM, *A.* 141, 28).

Rhombenoktaëder. Schmelzp.: 161°. Spec. Gew. = 1,573—1,632 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol (von 88 %) bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Verbindet sich mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HJ; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. Bei der Elektrolyse von Itakonsäure werden symmetrisches Allylen CH_2:C:CH_2, Akrylsäure und Mesakonsäure erhalten (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 265). Verhalten der Itakonsäure gegen Blausäure: BARBAGLIA, *B.* 7, 465. Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid wenig geröthet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher, rothbrauner Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, der sich mit dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen wird diese Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263).

Das Molekularbrechungsvermögen der Itakonsäure ist = 45,76 (ber. = 45,2) und jenes des Diäthylesters = 76,6 (ber. = 75,6). Es ist daher in diesen Verbindungen keine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen, wie bei der isomeren Citrakon- und Mesakonsäure (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348).

Salze: BAUP. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Nadeln. — $K.C_5H_5O_4 + H_2O$. Blätter (CRASSO, *A.* 34, 65). — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Nadeln, löslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heifsem Wasser. — $Sr.C_5H_4O_4 + H_2O$ (CRASSO). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. — $Ba.C_5H_4O_4 + H_2O$ (CR.). — $Pb.C_5H_4O_4 + H_2O$. Pulver. — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$ (OTTO, *A.* 127, 181). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Itakonsäure mit HCl und Holzgeist (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2787). — Siedep.: 210—212,5°; spec. Gew. = 1,1399 bei 14,7°.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (SWARTS, *J.* 1873, 579). Beim Behandeln von Itakonsäure mit HCl und Alkohol (PETRI, *B.* 14, 1634; ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2787).

Flüssig. Siedep.: 228—229°; spec. Gew. = 1,051 bei 15° (A.). Wird beim Aufbewahren dickflüssig und wandelt sich endlich in eine glasartige Modifikation um. Diese ist durchsichtig, spröde, von glasartigem Bruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Bei der Destillation zersetzt sich die glasartige Modifikation völlig (A.).

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und PCl_5 (PETRI, *B.* 14, 1635). — Flüssig. Siedep.: 89° bei 17 mm; riecht heftig zu Thränen reizend.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *Bildung.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der Citronensäure (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542). Bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure (A., *B.* 13, 1539) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, *B.* 13, 1844) mit Acetylchlorid.

Rhombische Prismen (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1881, 732). Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139—140° bei 30 mm. Wandelt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citrakonsäureanhydrid um. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$; sehr wenig in kaltem Aether. Verbindet sich mit Wasser (viel rascher als Citrakonsäureanhydrid) zu Itakonsäure.

Chloritakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit Salzsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig löslich. Geht beim Kochen mit Wasser in Akonsäure über.

Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Aus Itakonsäure und HBr; bei der trocknen Destillation von Itadibrombrenzweinsäure $C_5H_6Br_2O_4$ (SWARTS, *J.* 1873, 584). Das Anhydrid $C_5H_3BrO_3$ entsteht bei der Destillation von Itadibrombrenzweinsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1637). — Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei 164° unter Zersetzung. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Akonsäure zerlegt; Zink oder Zinn reduciren die wässerige Lösung zu Itakonsäure.

2. **Citrakonsäure** $CH_3.CH(CO_2H).\ddot{C}.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Citronensäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 21, 100) oder Itakonsäure (CRASSO, *A.* 34, 68), Milchsäure (ENGELHARDT, *A.* 70, 243 und 246), Citramalsäure $C_5H_8O_5$ (CARIUS, *A.* 129, 160), Oxypyroweinsäure $C_5H_8O_5$ (DEMARÇAY, *B.* 9, 962). Aus Citronensäure und HJ, neben CO_2 und wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). — *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Citronensäure wird (in Antheilen zu 100 g) möglichst rasch destillirt, bis hellbraune Flüssigkeit übergeht. Durch wiederholte Rektifikation wird reines Citrakonsäureanhydrid dargestellt und dies mit Wasser verbunden (KEKULÉ, *Lehrb.* 2, 319 und 320; WILM, *A.* 141, 28).

Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 80°. Spec. Gew. = 1,617 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Zerfliefslich. Löslich in 0,42 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Itakonsäure über. Bei der Elektrolyse von citrakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf, neben wenig Akrylsäure und Mesakonsäure (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Citrabrombrenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$. Beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ wird Mesakonsäure gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Mesakonsäure und Oxalsäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 265), mit koncentrirter Salpetersäure werden Eulyt und Dyslyt erhalten (BAUP, *A.* 81, 96). Chlor, in wässeriges citrakonsaures Natrium geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ und daneben Chlormethakrylsäure $C_4H_5ClO_2$, offenbar durch Zersetzung zunächst gebildeter Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ entstanden. Durch überschüssiges Chlor entstehen dann (aus der Chlormethakrylsäure) Trichlorisobuttersäure $C_4H_5Cl_3O_2$ (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 87) und Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O$ (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). Brom, in eine wässerige Lösung von citrakonsaurem Kalium eingetragen, erzeugt Dibrombuttersäure und bei überschüssigem Kali Dibrompropionsäure (CAHOURS, *A.* 64, 353).

Freie Citrakonsäure wird von Eisenchlorid, in der Kälte, nicht verändert; beim Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Citrakonsaures Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid roth, beim Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst. Stark überschüssiges Eisenchlorid erzeugt, in der Hitze, nur eine rothe Färbung (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263).

Das Molekularbrechungsvermögen der Citrakonsäure ist = 48,16 (ber. = 45,2) und jenes des Citrakonsäureanhydrides = 42,45 (ber. = 39,8). Es ist daher in diesen beiden Verbindungen eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349).

Salze: CRASSO, *A.* 34, 71. — $NH_4.C_5H_5O_4$. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1881, 731). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Tafeln (FITTIG, *A.* 188, 65, vgl. KÄMMERER, *A.* 148, 326). — $Sr(C_5H_5O_4)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in heifsem Wasser (ENGELHARDT, *A.* 70, 246). — $Pb(C_5H_5O_4)_2$. Krystalldrusen (DUMAS, *A.* 8, 19; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). — $Pb.C_5H_4O_4$. Fällt bei Siedehitze als sandiger wasserfreier Niederschlag aus. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein gallertartiger Niederschlag mit $2H_2O$. — $Pb.C_5H_4O_4 + PbO$. Weifses, in Wasser fast unlösliches Krystallmehl (CRASSO; OTTO, *A.* 121, 181). — $Ag.C_5H_5O_4$. Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Salz (GOTTLIEB, *A.* 77, 266). — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit $1H_2O$.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl oder aus dem Silbersalz und Methyljodid (PERKIN, *B.* 14, 2541). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 212° (i. D.); spec. Gew. = 1,1168 bei 15°, = 1,1050 bei 30°. Löslich in 35 Thln. Wasser bei 15°. Siedep.: 210,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,1172 bei 13,8° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PETRI, *B.* 14, 1634). — Flüssig. Siedep.: 231,75° (i. D.); spec. Gew. = 1,050 bei 15°, = 1,038 bei 30° (PERKIN, *B.* 14, 2542). Siedep.: 231°; spec. Gew. = 1,047 bei 15° (ANSCHÜTZ). Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 127° und 178—179° schmelzende Krystalle.

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 17,5 mm. Spec. Gew. = 1,408 bei 16,4°. Zerfällt durch Wasser in HCl und Citrakonsäure.

Beim Behandeln von Citrakonsäureanhydrid mit PCl_5 entsteht wesentlich Mesakonsäurechlorid (PETRI, *B.* 14, 1635; vgl. dagegen (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294).

Anhydrid $C_5H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Citrakonsäure (s. d.) oder Citronensäure. — Schmelzp.: 7° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2788). Siedep.: 213—214° (i. D.); 122° bei 43 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542). Spec. Gew. = 1,241 bei 14°. Geht bei

anhaltendem Kochen, zum Theil auch schon bei der Destillation, in Xeronsäureanhydrid $C_8H_{10}O_3$ über (FITTIG, *A.* 188, 64). $2C_5H_4O_3 + H_2O = C_8H_{10}O_3 + 2CO_2$.

Chlorcitrakonsäure $C_5H_5ClO_4$. *Bildung.* Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Chlorcitrakonsäureanhydrid (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Ebenso verhält sich Citradichlorbrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 582). — Die freie Säure existirt nicht: beim Zerlegen ihrer Salze (des Baryumsalzes mit Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt. Durch Zink und Salzsäure wird die Säure in Brenzweinsäure übergeführt (G.).

$Ca.C_5H_3ClO_4$. Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba.C_5H_3ClO_4 + 3^1/_2H_2O$ (G.) $+ 4H_2O$ (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in Weingeist. — $Pb.C_5H_3ClO_4$. Amorphes, wenig lösliches Pulver. — $Ag.C_5H_4ClO_4$. Kleine Prismen. — $Ag_2.C_5H_3ClO_4$. Sehr kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig.

Anhydrid $C_5H_3ClO_3$. Blättchen. Schmelzp.: 98—100°. Siedet unzersetzt bei 212° (SWARTS, *J.* 1873, 583). Sublimirt bei niederer Temperatur. Löst sich langsam in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Bromcitrakonsäure $C_5H_5BrO_4$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 103); bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97); beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299; FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19). Das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim Eintragen von Ag_2O in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 31, 252; 32, 388).

Die freie Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heifsem Wasser. Sie geht schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über Schwefelsäure, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure übergeführt (L.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung (F., K.).

Salze: LAGERMARK. — $(NH_4)_2.C_5H_3BrO_4$. — $K_2.C_5H_3BrO_4$. Zerfliefsliche, krystallinische Masse. — $Ca.C_5H_3BrO_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol fällbar. Scheidet sich aus heifser, koncentrirter Lösung in charakteristischen Krystallen mit $1^1/_2H_2O$ ab (F., K.). — $Ba.C_5H_3BrO_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung, in der Hitze, in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). — $Ag_2.C_5H_3BrO_4$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt (L., B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in CO_2 und Allylen $CH_3.C \vdots CH$ (B.).

Anhydrid $C_5H_3BrO_3$. Bromcitrakonsäure geht schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung oder beim Stehen über Schwefelsäure in das Anhydrid über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 104). — *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 ccm Brom und 10 ccm Wasser 42 Stunden lang auf 120° oder 9 Stunden lang auf 133—134°. Im letzteren Falle ist die Ausbeute kleiner durch sekundäre Zersetzungsprodukte (CO_2 u. a.) (BOURGOIN, *Bl.* 28, 99).

Grofse Blätter (aus CS_2). Schmelzp.: 99—100° (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19). Siedep.: 220° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 300). Spec. Gew. = 1,935 bei 23°/4° (B.). Wenig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem, leicht in heifsem Schwefelkohlenstoff, wenig in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Eulyt und **Dyslyt**. *Bildung.* Aus Citrakonsäure und konc. Salpetersäure (BAUP, *A.* 81, 102). — *Darstellung.* 10 g Citrakonsäure werden mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. Das ausgeschiedene Oel wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum Erstarren und unterwirft es einer fraktionnirten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisirt Dyslyt (BASSETT, *Z.* 1871, 701).

Dyslyt $C_8H_6N_4O_6$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 189°. Löslich bei 10° in 2200 Thln. Alkohol (von 88%) und in 1500 Thln. Alkohol (von 97%). In Wasser unlöslich. Giebt mit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

Eulyt $C_6H_6N_4O_7$. Krystallisirt aus Chloroform in grofsen Prismen. Schmelzp.: 99,5°. Sublimirbar (?). Löslich bei 10° in 170 Thln. Alkohol (88%) und in 10000 Thln. Wasser. Wird von alkoholischem Kali unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und braunem Harz zersetzt.

3. **Mesakonsäure** $CH_3.C(CO_2H):CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Citrakonsäure mit verdünnter Salpetersäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 268), konc. HJ (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 94), HBr (FITTIG, *A.* 188, 77 und 80). Beim Behandeln von Citrakonsäure mit Alkohol und HCl entsteht Mesakonsäureester (SWARTS, *J.* 1873, 579). Beim Erhitzen einer konc. wässerigen Lösung von Itakon- oder Citrakonsäure auf 180—200° (SWARTS,

J. 1873, 579). Aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure mit Jodkalium und Kupfer bei 150° (SWARTS, *Z.* 1868, 259). — *Darstellung.* Man verdampft ein Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,074 d. h. 1 Thl. konc. Säure und 4 Thle. Wasser) bis zum Beginn der Entwickelung rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure wird einmal aus Wasser umkrystallisirt (FITTIG, *A.* 188, 73).

Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Schmelzp.: 202° (SWARTS). 100 Thle. Wasser von 18° lösen 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117,9 Thle. Mesakonsäure (PEBAL, *A.* 78, 130). Löslich in 38 Thln. Wasser von 14° und in 29 Thln. bei 22° (BAUP, *A.* 81, 97). 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 17° 30,6 Thle. und bei Siedehitze 95,7 Thle. Säure (P.). 1 Thl. Säure löst sich in 2,6 Thln. Weingeist (von 88%) bei 22° (B.). Molekularbrechungsvermögen = 47,98 (ber. = 45,2) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Sublimirt unzersetzt. Ein Mesakonsäureanhydrid existirt nicht: aus Mesakonsäure und Acetylchlorid entsteht Citrakonsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1636). Verbindet sich nicht mit Bromwasserstoff in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen auf 100—140° zu Citrabrombrenzweinsäure. Ebenso verhält sich Mesakonsäure gegen rauchende Salzsäure. Auch mit Brom verbindet sich Mesakonsäure, erst in der Wärme, zu Mesadibrombrenzweinsäure. Chlor in wässerige Mesakonsäure geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$. Dieselbe Säure entsteht, neben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von mesakonsaurem Natrium. Bei der Elektrolyse von mesakonsaurem Kalium tritt gewöhnliches Allylen $CH_3.C:CH$ auf (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit Eisenchlorid. Beim Kochen entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. Mesakonsaures Ammoniak giebt einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim Kochen, noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. — $NH_4.C_5H_5O_4$. Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasser von 15° (BAUP). — $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser von 20°. Unlöslich in Alkohol (B.). — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Tafeln. — $Ba.C_5H_4O_4 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich. In Wasser viel leichter löslich als das Baryumsalz der Itakon- oder Citrakonsäure (PETRI). — $Pb(C_5H_5O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. — $Pb.C_5H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Fällt in der Kälte krystallinisch aus. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Fällen in der Siedehitze ist das Salz harzartig und hält nur $1H_2O$. — Essigmesakonsaures Blei. $2Pb.C_5H_4O_4 + Pb(OH).C_2H_3O_2 + PbO$. Durch Fällen von mesakonsaurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). — $Cu.C_5H_4O_4 + 2H_2O$ (B.). — $Ag.C_5H_5O_4$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Mesakonsäure, Holzgeist und HCl (PERKIN, *B.* 14, 2542). — Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.). Spec. Gew. = 1,1254 bei 15°, = 1,1138 bei 30°. Löslich in 122 Thln. Wasser bei 15°. Siedep.: 203,5°; spec. Gew. = 1,1293 bei 11,8° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785).

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Mesakonsäure, Alkohol und Schwefelsäure (PEBAL). — Siedep.: 220° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,043 bei 20°. Siedep.: 229 (i. D.) bei 760 mm (PETRI, *B.* 14, 1634). Spec. Gew. = 1,051 bei 15°, = 1,039 bei 30° (PERKIN), = 1,047 bei 15° (ANSCHÜTZ). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

Chlorid $C_5H_4O_2.Cl_2$. *Bildung.* Aus Mesakonsäure und PCl_5. Ist auch das Hauptprodukt der Einwirkung von PCl_5 auf Citrakonsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1635). — Flüssig. Siedep.: 80° bei 17 mm.

4. **α-Trimethylendicarbonsäure** (Vinakonsäure, Aethylenmalonsäure) $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2 + H_2O = \begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Aethylenbromid (W. PERKIN, *B.* 17, 53; FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 13). PERKIN trägt die Lösung von 9 g Natrium in 90—100 g absolutem Alkohol in ein abgekühltes Gemisch aus 30 g Malonsäureester und 36 g Aethylenbromid ein. Man erhitzt das Gemisch, im Rohr, auf 100°, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 entwässert und fraktionnirt. Aus dem bei 203—210° übergehenden Antheil wird durch Natriumalkoholat und Benzylchlorid der beigemengte Malonsäureester als Benzylmalonsäureester entfernt. Der Aethylenmalonsäureester wird durch alkoholisches Kali verseift und das gebildete Kalisalz mit Schwefelsäure und Aether behandelt. — FITTIG und RÖDER erzielen eine gröfsere Ausbeute durch Anwendung von blos einem Atom Natrium. Das Natrinm wird in der 15—20fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dann 1 Mol. Malonsäureester zugegeben und hierauf 1 Mol. Aethylenbromid. Das Gemisch wird 25—30 Stunden

lang gekocht, dann der Alkohol abdestillirt der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird destillirt und der bei 200—215° übergehende, rohe Diäthylester in kochende Aetzbarytlösung eingetragen. Man kocht einige Zeit, löst dann alles in Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die auskrystallisirte Säure abgepresst und aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Hierbei bleibt Malonsäure ungelöst. Aus der Aethylenmalonsäure wird zunächst das Baryumsalz dargestellt. — Dünne Prismen oder Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139° (F., R.); 140—141° (P.). Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in Prismen. Leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Wasser. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2, eine Säure $C_4H_6O_2$ und das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Entwickelt beim Erwärmen mit Brom HBr. Verbindet sich mit HBr zu γ-Bromäthylmalonsäure $C_5H_7BrO_4$. Geht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in γ-Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$ über. — $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ bereitet. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser (F., R.). — $Ba.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (F., R.). — $Ag.C_5H_5O_4$. Wird durch Versetzen des sauren Baryumsalzes mit $AgNO_3$ in langen Nadeln erhalten. — Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 206—208° bei 720 mm (PERKIN).

5. β-**Trimethylendicarbonsäure** $CH_2\langle{CH.CO_2H \atop CH.CO_2H}$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Trimethylentricarbonsäure auf 184—190° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1187). $(CO_2H)_2.C\langle{CH_2 \atop CH.CO_2H} = C_5H_4O_3 + H_2O + CO_2$. Durch Erhitzen des Anhydrides mit Wasser auf 140° erhält man die Säure.

Glasglänzende, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ca.C_5H_4O_4$. Seideglänzende Krystalle.

Anhydrid $C_5H_4O_3$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 57° (C., G.). Schwer löslich in Aether.

6. **Aethylidenmalonsäure** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen eines Gemenges von (1 Mol.) Malonsäurediäthylester, (2 Mol.) Aldehyd und 1½ Mol. Essigsäureanhydrid auf 100° (KOMNENOS, *A.* 218, 157). $C_3H_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_4O = C_9H_{14}O_4 + H_2O$. Man entfernt aus dem Produkte, durch Erhitzen, zunächst den überschüssigen Aldehyd und Malonsäureester und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. Erst geht Aethylidenmalonsäureester über, dann Aethylidendimalonsäureester $C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$.

Aetherisch, etwas nach Campher riechendes Oel. Siedep.: 115—118 bei 17 mm. Spec. Gew. = 1,0435 bei 15°. Bei längerem Stehen des Esters mit Barytwasser, in der Kälte, entsteht Oxyäthylmalonsäure $C_5H_8O_5$, Malonsäure und Aldehyd. Beim Verseifen des Esters durch alkoholische Kalilauge scheint Aethylidenmalonsäuresalz zu entstehen, daneben aber auch Malonsäure. Unterwirft man die erhaltenen, freien Säuren der Destillation, so geht das Anhydrid der Aethylidendiessigsäure $C_6H_{10}O_4$ über.

Trichloräthylidenmalonsäure $C_5H_3Cl_3O_4 = CCl_3.CH:C(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_9H_{11}Cl_3O_4 = C_5HCl_3O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Chloral, Malonsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (KOMNENOS, *A.* 218, 169). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 160—164° bei 23 mm.

7. **Crotakonsäure** $CH_3.CH:C(CO_2H)_2$ (?). (Identisch mit Aethylidenmalonsäure?). *Bildung.* β-Chlor-α-Crotonsäure (S. 475) wird mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (CLAUS, *A.* 191, 74). $C_4H_4ClO_2.C_2H_5 + KCN + H_2O = C_4H_5(CN)O_2 + KCl + C_2H_5.OH$ und $C_4H_5(CN)O_2 + 2H_2O = C_5H_6O_4 + NH_3$. — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 119°. Zerfällt über 130° in CO_2 und Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure $C_5H_7BrO_4$.

$NH_4.C_5H_5O_4$. — $K.C_5H_5O_4 + 2H_2O$. — $K_2.C_5H_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_5H_4O_4$. Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Flockiger Niederschlag.

Dimethylester $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CLAUS). — Flüssig, nicht flüchtig. Spec. Gew. = 1,14 bei 15°.

8. **Glutakonsäure** $CO_2H.CH_2.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dicarboxyglutakonsäureester mit Natronlauge oder mit Alkohol und HCl (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 253). $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + 4H_2O = C_5H_6O_4 + 2CO_2 + 4C_2H_5.OH$.

Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure $C_5H_8O_4$ übergeführt. — $Zn.C_5H_4O_4$. Krystalle. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.C_5H_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser.

9. **Säure** $C_5H_4Cl_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Mutterlauge von der Darstellung der Trichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$ mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 177, 288). Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und schüttelt mit Aether aus.

Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfliefst in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.

$Ca(C_5H_3Cl_2O_4)_2$. Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_5H_2Cl_2O_4 + H_2O$. Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. Neutralisirt man die Säure mit $BaCO_3$, so entsteht $Ba(C_5H_3Cl_2O_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln.

3. Säuren $C_6H_8O_4$.

1. **Methylglutakonsäure** $CH_3.CH(CO_2H).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Methyldicarboxylglutakonsäure-Tetráthylester $CH_3.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ (dargestellt aus der Natriumverbindung von Dicarboxylglutakonsäure-Tetraäthylester und Methyljodid) mit konc. alkoholischem Kali (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 259).

Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. **Hydromukonsäure** $CO_2H.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ mit Natriumamalgam (BODE, *A.* 132, 98). Beim Behandeln von Diacetylendicarbonsäure $CO_2H.C:C.C:C.CO_2H$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 18, 680).

Lange Säulen. Schmelzp.: 195°. Löslich in 110 Thln. Wasser von 16°, leicht in heifsem und in Weingeist, schwerer in Aether. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 263). Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heifse wässerige Lösung von Hydromukonsäure, so entstehen Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ und Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ erhalten und beim Erhitzen von Hydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure $C_6H_6Br_4O_4$. Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf eine warme Lösung von Hydromukonsäure in Eisessig entsteht Isodibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$. Die Hydromukonsäure ätherificirt sich äufserst leicht, schon beim Kochen mit Alkohol. — Die Salze der Hydromukonsäure sind meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisirende Verbindungen. — $Zn.C_6H_6O_4$. Amorph, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$ (BAEYER).

Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4 + H_2O$. *Bildung.* Aus Hydromukonsäure, in heifser, wässeriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 265).

Prismen. Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäure $C_6H_8O_5$ übergeführt.

3. **Diakrylsäure.** *Bildung.* Die paradipimalsauren Salze $Me'_2.C_6H_8O_5$ gehen bei 200—250° in Diakrylate $Me''_2.C_6H_6O_4$ über. Letztere nehmen an feuchter Luft begierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICENUS, *A.* 174, 293).

$Na_2.C_6H_6O_4$. Amorph, sehr zerfliefslich. — $Ca.C_6H_6O_4$. Lässt sich auch durch Erhitzen von hydrakrylsaurem Calcium $Ca(C_3H_5O_3)_2$ auf 220° darstellen. — $Ba.C_6H_6O_4$.

4. Die S. 473 beschriebene **Parakrylsäure** $C_3H_4O_2$ (aus β-Jodpropionsäure) ist vielleicht $C_6H_8O_4 = CO_2H.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$ zusammengesetzt (BAEYER, *B.* 18, 680).

5. **Tetrylendicarbonsäure** (Homoitakonsäure) $CO_2H.\dot{C}H.\dot{C}H_2$ / $CH_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel α-Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäureester, bei der Einwirkung von trocknem Natriumalkoholat auf α-Chlorpropionsäure-Aethylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 333). $2C_3H_4ClO_2.C_2H_5 - 2HCl = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$.

Die freie Säure wird durch Kochen des Diäthylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170—171°. Sublimirt in feinen Nadeln. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden CO_2 und HBr gebildet. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Bildet kein Anhydrid; zersetzt sich bei der Destillation. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ. Beim

Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. — Die Salze krystallisiren meist schwer.

Das Natriumsalz ist ein Syrup. — $Pb.C_6H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallrinden; einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Dimethylester $C_8H_{12}O_4 = C_6H_6O_4(CH_3)_2$. Siedep.: 220° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW).

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230° (M., K.).

6. **Tetramethylendicarbonsäure** $CH_2\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht, wenn man in eine Lösung von (5,8 g) Natrium in (60 g) absolutem Alkohol ein Gemisch von (20 g) Malonsäurediäthylester und (25 g) Trimethylenbromid einträgt (W. H. PERKIN, *B.* 16, 1793). Durch Erwärmen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kaliumsalz der Säure, aus welchem man, durch H_2SO_4 und Aether, die freie Säure isoliren kann.

Glänzende Prismen (aus Aether oder Benzol). Schmilzt bei 154—156° unter Entwickelung von CO_2. Aeuſserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Aether und Benzol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Tetramethylencarbonsäure. — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 223—225° (PERKIN). Riecht campherartig.

7. **Homomesakonsäure** $CO_2H.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Alkohol, Mesityloxyd und Essigsäure, beim Erhitzen von Oxymesitendicarbonsäure-Monoäthylester mit überschüssigem Alkali (HANTZSCH, *A.* 222, 31). $CH_3.C(OH):C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):CH.CO_2H + 2H_2O = C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH + C_6H_8O_4$. — *Darstellung.* Die alkalische, mit HCl neutralisirte Lösung wird auf dem Wasserbade eingeengt, dann stark mit HCl übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand einige Tage über H_2SO_4 stehen, presst die ausgeschiedenen Krystalle scharf ab und krystallisirt sie aus Wasser um.

Kompakte kleine Prismen. Schmelzp.: 147°. Sublimirt schon gegen 120°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. — $NH_4.C_6H_7O_4$. Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol fallen Blätter des neutralen Salzes aus, die schon beim Stehen über H_2SO_4 in das saure Salz übergehen. — $K.C_8H_7O_4$. Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich in überschüssigem Kali und wird daraus durch Essigsäure gefällt. — $Ca.C_6H_6O_4 + H_2O$. Warzen. — $Ba.C_6H_6O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Firniſs, der beim Reiben krystallinisch wird. — $Cu.C_6H_6O_4 + 2H_2O$. Blaugrüner, kaum krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 240—242° (HANTZSCH, *A.* 222, 34).

8. **Allylmalonsäure** $CH_2:CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 168).

Monokline Prismen (HJELT, *A.* 216, 52). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heiſsem Benzol. Schmelzp.: 103°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Allylessigsäure $C_5H_8O_2$. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung von höchst unbeständiger γ-Brompropylmalonsäure $CH_3.CHBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$. Wird die Lösung verdunstet, so tritt Zerlegung in HBr und das Anhydrid $C_6H_8O_4$ der Oxypropylmalonsäure $C_6H_{10}O_5$ ein.

$Ca.C_6H_6O_4$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

Diäthylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 219—221°. Spec. Gew. = 1,017 bei 16°/15° (CONRAD, BISCHOFF). Siedep.: 222—223° (kor.); 193,5—194,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,01397 bei 15°; 1,00620 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 538).

9. **Dimethylfumarsäure** (Pyrocinchonsäure, Pyrocamphresinsäure, Metacamphresinsäure) $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ \vdots \\ CH_3.C.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Das Anhydrid entsteht bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure (WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1151; vgl. *A.* 173, 107; WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 608). $C_7H_6O_5 = C_6H_6O_3 + CO_2$. Bei der Oxydation von Terpentinöl mit verdünnter Salpetersäure (ROSER, *B.* 15, 293). Entsteht, neben Dichlor-s-Dimethylbernstein-

säure, bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. α_2-Dichlorpropionsäure mit 2 Thln. Silber (dargestellt durch Erwärmen von 1 Thl. AgCl mit 2 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. = 1,35 und Glukose) auf 180° (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 829). Man kocht das Produkt mit Benzol, lässt erkalten, verdunstet die filtrirte Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasser. Entsteht auch aus α_2-Dibrompropionsäure und Silber (O., B., *B.* 18, 836). Beim Kochen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure $CH_3.CCl(CO_2H).CCl(CO_2H).CH_3$ mit Silberpulver und Benzol (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 849). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure wird destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherschicht mit Natron behandelt. Die alkalische Lösung säuert man an und destillirt sie mit Wasser. Die übergehenden Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt (ROSER, *B.* 15, 1318).

Die freie Säure ist nicht existenzfähig; aus den Salzen abgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid über. Das Natronsalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Liefert beim Erhitzen mit HJ auf 180° eine Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$ (ROSER, *B.* 15, 2013).

Salze: OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 832. — $Na_2.C_6H_6O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Blumenkohlartige Massen. Wird aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, kleisterartig gefällt und hält dann $^1/_2 H_2O$. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. Wird aus koncentrirten Lösungen kleisterartig gefällt. Wandelt sich beim Kochen in Blättchen um (B., O.). Krystallisirt wasserfrei in kleinen Nadeln. In heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem (R.; W., B.). — $Ba.C_6H_6O_4$. Gleicht dem Calciumsalz (R.). — $Ag_2.C_6H_6O_4$. Voluminöser Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. Liefert bei der trockenen Destillation das Anhydrid (R.).

Anhydrid $C_6H_6O_3$. Grofse, weiche, perlmutterglänzende Blättchen oder trimetrische Tafeln (aus Wasser) (BREZINA, *M.* 3, 609; FOCK, *J.* 1882, 879). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 223° (ROSER). Dampfdichte = 4,2 (ber. = 4,3). Schmeckt sehr süfs. Sublimirt sehr leicht; schon beim Liegen an der Luft. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in $CHCl_3$, Benzol, Alkohol und Aether. Wird von koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. $C_6H_6O_3 + H_2O + 4O = 2C_2H_4O_2 + 2CO_2$. Wird von PCl_5 und Acetylchlorid nicht angegriffen. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in die Säure über. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Pyrocinchonimid. Brom wirkt erst in der Wärme ein; erhitzt man das Anhydrid mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100°, so entsteht Dibromessigsäure. Wird von Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° in s-Dimethylbernsteinsäure und die isomere Methyläthylmalonsäure umgewandelt. Beim Erwärmen des Anhydrides mit Wasser und Zinkpulver entstehen s-Dimethylbernsteinsäure und dimethylfumarsaures Zink (O., B.).

Diäthylester. Durch Behandeln des Anhydrids mit Alkohol und HCl (ROSER). Siedep.: 235—240°.

10. **Säure** $C_6H_8O_4$. *Bildung.* Bei dreistündigem Kochen von 5 g Saccharon $C_6H_8O_6$ mit 40 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 g rothem Phosphor (KILIANI, *A.* 218, 368).

Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Löslich in Wasser und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Entfärbt Bromwasser schon in der Kälte. Zweibasische Säure.

4. Säuren $C_7H_{10}O_4$.

1. **Terakonsäure** $(CH_3)_2.C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der trockenen Destillation der isomeren Terebinsäure (GEISLER, *A.* 208, 50). Terebinsäureester $C_7H_9O_4.C_2H_5$ wandelt sich beim Auflösen von (ein Atom) Natrium glatt in Terakonsäuremonoäthylester um. Löst man das Produkt in Wasser und setzt HCl hinzu, so fällt der ölige Monoäthylester aus, der beim Verseifen mit Alkalien leicht Terakonsäure liefert (W. ROSER, *A.* 208, 53). Derselbe Monoäthylester entsteht auch beim Behandeln von Terebinsäureester mit (1 Mol.) Natriumalkoholat (ROSER, *A.* 220, 255).

Grofse, trikline Krystalle (aus Aether); glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—163°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und ein öliges, bei 270—280° unter geringer Zersetzung siedendes **Anhydrid**, das von Wasser langsam in Terakonsäure zurückverwandelt wird. Mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure längere Zeit in Berührung, geht Terakonsäure wieder in Terebinsäure über. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder beim Erwärmen mit H_2SO_4 (von 50%) auf 100°. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Brom erzeugt, in Gegenwart von Wasser (aber nicht von CS_2), Bromterebinsäure. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: GEISLER. — $Ca.C_7H_8O_4$. Terakonsaures Ammoniak giebt mit $CaCl_2$, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, einen pulverigen Niederschlag, der, einmal ausgeschieden, sich selbst in heifsem Wasser sehr wenig löst. — $Ba.\bar{A}$. Terakonsaures Ammoniak giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte, selbst bei längerem Stehen, keinen Niederschlag; beim Erwärmen scheidet sich aber sehr bald alles Baryumsalz in glänzenden Krystallen ab, die sich in heifsem Wasser sehr wenig lösen. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln oder Krusten. Ziemlich leicht löslich (ROSER).

Monoäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. Bildung des Natriumsalzes s. die freie Säure (ROSER). — Flüssig. Nicht destillirbar. Etwas löslich in Wasser. — $Na.C_9H_{13}O_4$. Kleine Nadeln (aus wasserfreiem Aether). — $Ag.C_9H_{13}O_4$. Nadeln. Wird durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten. Schwer löslich in Wasser. Aeufserst unbeständig.

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_8O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FROST, *A.* 226, 365). — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 254—255° (i. D.).

2. **Allylbernsteinsäure** $CO_2H.CH_2.CH(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Allyläthenyltricarbonsäure auf 160° (HJELT, *B.* 16, 334). $(CO_2H)_2.C(C_3H_5).CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_{10}O_4$.

Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure in das isomere Anhydrid der Säure $C_7H_{12}O_5$ umgewandelt. — $Ca.C_7H_8O_4$. Scheidet sich beim Abdampfen der Lösung krystallinisch ab und löst sich wieder beim Erkalten. — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und amorph. — $Ag_2.C_7H_8O_4$. Amorph. Schwer löslich.

Anhydrid $C_7H_8O_3$. *Bildung.* Bei der Destillation der Allylbernsteinsäure (HJELT). Flüssig. Siedep.: 250°. Unlöslich in Wasser.

5. Säuren $C_8H_{12}O_4$.

1. **Xeronsäure** $\frac{CH_2.C(CH_3).CO_2H}{\dot{C}H_2.\dot{C}(CH_3).CO_2H} = \frac{C_2H_5.C.CO_2H}{C_2H_5.\ddot{C}.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Xeronsäureanhydrid entsteht beim anhaltenden Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, *A.* 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf überdestillirt und das Destillat mit Wasser und $CaCO_3$ gelinde digerirt. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden wobei xeronsaures Calcium niederfällt.

Die freie Säure existirt nicht; aus den Salzen wird durch Mineralsäuren ihr Anhydrid in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf die Säure. Auch mit Brom verbindet sie sich nicht. Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit Chromsäuregemisch entsteht Propionsäure (ROSER, *B.* 15, 2012).

$Ca.C_8H_{10}O_4 + H_2O$ (charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Chlorcalcium, erst beim Kochen, einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das gefällte Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei 130—140° entweicht nur $^1/_2H_2O$. — $Ba.C_8H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Dem Calciumsalze ähnlich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$. Pulveriger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_8H_{10}O_3$. Flüssig. Siedep.: 242° (i. D.). Erstarrt nicht bei — 18° (FITTIG). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Hexahydrophtalsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Dihydrophtalsäure $C_8H_8O_4$ mit Jodwasserstoffsäure auf 240—250° (MIZERSKI, *B.* 4, 558). Beim Behandeln von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ mit HJ oder mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 350).

Kleine Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 203—205° (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Giebt mit Baryumacetat, nur beim Erwärmen, einen krystallinischen Niederschlag.

$Pb.C_8H_{10}O_4 + H_2O$. Bleiacetat erzeugt in einer kalten, wässerigen Lösung der Säure einen amorphen, bei Siedehitze einen aus Blättchen bestehenden und in Essigsäure löslichen Niederschlag.

3. **Säure** $C_8H_{12}O_4$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat auf α-Brombuttersäureäthylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 348). — $Ag_2.C_8H_{10}O_4$.

Diäthylester $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 250—253° M., K.).

6. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$.

1. **Camphersäure.** a. Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Campher $C_{10}H_{16}O$ (LAURENT, *A.* 22, 135) oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit koncentrirter Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erhitzt 150 g Campher (50 Stunden lang) im Wasserbade mit 2 l Salpetersäure vom spec.

Gew. = 1,27 (2 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein Glasrohr vermittelst Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach gefärbt, so koncentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, zerlegt das Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (Wreden, *A.* 163, 323). Ausbeute: 48—53% vom angewandten Campher. Nach Maissen (*J.* 1880, 880) eignet sich zur Darstellung von Camphersäure ganz besonders der Rückstand von der Borneoldarstellung (aus Campher mit Natrium und Toluol). 300 g dieses Rückstandes werden mit 800 g roher Salpetersäure und 200 g H_2O einige Tage lang am Rückflußkühler erhitzt.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (Zepharovich, *J.* 1877, 640). Schmelzp.: 175—178° (Fittig, Tollens, *A.* 129, 372); 187° (kor.) (Riban); 178° (kor. 180,7°) (Kachler, *A.* 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (Schröder, *B.* 13, 1072). Molekulares Drehungsvermögen = + 38,87° (Bouchardat, *A.* 72, 168). Molekularbrechungsvermögen = 85,30 (ber. = 83,2); die Camphersäure enthält daher eine doppelte Bindung von Kohlenstoffatomen (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 349). Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser. Bei der Elektrolyse von camphersaurem Kalium entweicht am + Pol Kohlenoxyd mit wenig Kohlensäure und Sauerstoff, am — Pol Wasserstoff (Bourgoin, *J.* 1868, 570). Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht Camphersäure in Mesocamphersäure über. Bei 280° entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäure (Jungfleisch, *J.* 1873, 631). Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 200°, so entstehen die Kohlenwasserstoffe C_8H_{14} und C_8H_{16}, neben CO und CO_2 (Wreden, *A.* 187, 169). $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{16} + 2CO_2$; $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$. Bei zwölfstündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodwasserstoffsäure auf 200° entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} (Siedep.: 119°). Wendet man auf je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteht Hexahydroisoxylol C_8H_{16} (Siedep.: 117—120°); ebenso mit bei 0° gesättigter Säure beim Erhitzen auf 130° (Wreden, *A.* 187, 156). Beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° entstehen: CO, C_8H_{14} (Siedep.: 119°) und ein bei 250° siedendes Oel (spec. Gew. = 0,889 bei 21°) (Gille, *Gm.* 7, [1] 411). Bei der Destillation von Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahydroisoxylol C_8H_{14}, bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Camphotereben $C_{20}H_{32}$, neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (Ballo, *A.* 197, 322). Beim Erwärmen von Camphersäure mit koncentrirter Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocamphersäure $C_9H_{10}SO_6$. Durch anhaltendes Kochen mit koncentrirter Salpetersäure geht Camphersäure in Camphoronsäure $C_9H_{12}O_5$ über. Beim Erhitzen von Camphersäure oder deren Anhydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (Wreden, *A.* 163, 330). Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (Meyer, *B.* 3, 118). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ und eine Säure $C_{10}H_{16}O_5$ (Hlasiwetz, Grabowsky, *A.* 145, 205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalk bei niederer Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt Spaltung in CO_2 und Phoron $C_9H_{14}O$ ein (Meyer, *B.* 3, 117). Camphersaurer Kalk zerfällt beim Destilliren in $CaCO_3$ und Phoron (Gerhardt, Liès, *A.* 72, 263). Camphersaures Blei zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben sehr wenig Phoron (Boucsein, *J.* 1855, 470). Camphersaures Kupfer spaltet sich bei 200° in Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 105°) (Moitessier, *J.* 1866, 410). $Cu.C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14} + 2CO_2 + Cu$.

Löslichkeit der Camphersäure. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 0,625 Thle. Säure (Bourgoin, *J.* 1868, 571). Löslich in 10—12 Thln. kochendem Wasser (Bouillon, Buchholz, Kosegarten). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei 12,5° und in 0,68 Thln. bei 62,5° (Brandes, *Berz. J.* 4, 193). Unlöslich in CS_2.

Die Camphersäure vereinigt sich, direkt, äußerst langsam mit Alkoholen. Bei Versuchen mit Isobutylalkohol fand Menschutkin (*Ж.* 13, 529), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung nur = 9,56 beträgt und der Grenzwerth erst nach über 500stündigem Erhitzen erreicht wird. Daraus scheint zu folgen, dass in der Camphersäure beide Carboxyle mit tertiär gebundenem Kohlenstoff verknüpft sind, etwa wie in Ballò's Formel (s. u.).

Rationelle Formeln der Camphersäure.

$$C_3H_7.CH\left\langle\begin{matrix}CO_2H\,CO_2H\\CH_2-CH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$$ (Kekulé, *B.* 6, 932).

$$CH_3.\begin{matrix}CO_2H\\\dot{C}\\\dot{C}H_2\end{matrix}\!-\!\!-\!\!\begin{matrix}CO_2H\\\dot{C}.C_3H_7\\\dot{C}H_2\end{matrix}$$ (Ballò, *B.* 14, 337).

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH(C_2H_4.CO_2H).CH.CO_2H\\CH_2\text{———}CH_2-\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$$ (Kachler, *A.* 169, 192).

$$C_6H_9\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\(CO_2H)_2\end{matrix}\right.$$

(Tetrahydroäthylbenzoldicarbonsäure) (WREDEN, *B.* 10, 714). — Gegen jede Formel mit geschlossenem, aromatischem Kern spricht der Umstand, dass Amidocamphersäure mit Furfurol nicht die für aromatische Amidosäuren charakteristische rothe Färbung giebt (H. SCHIFF, *Privatmittheilung*).

Salze: BRANDES; KEMPER, *J.* 1862, 270; 1864, 402. — $NH_4.C_{10}H_{15}O_4 + 3H_2O$ (?) (MALAGUTI). — $(NH_4)_2.C_{10}H_{14}O_4$. — $Li_2.C_{10}H_{14}O_4$. Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.). — $Na_2.C_{10}H_{14}O_4$. Undeutliche, zerfliefsliche Krystalle. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Zerfliefslich. — $Mg.C_{10}H_{14}O_4 + 7^1/_2 H_2O$. Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von 20°. Krystallisirt auch mit $12H_2O$ und mit $13^1/_2 H_2O$ (K.). — $Ca.(C_{10}H_{15}O_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in grofsen Säulen und mit $7H_2O$ in Krusten. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2 H_2O$, löslich in 12—15 Thln. Wasser (K.). — $Ca(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 8H_2O$ (K.). — $Ba(C_{10}H_{15}O_4)_2 + 2H_2O$. Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln. kaltem Wasser (K.). — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln, löslich in 1 Thl. Wasser. — $Zn.C_{10}H_{14}O_4$. Schwerlösliches Pulver (K.). — $Pb.C_{10}H_{14}O_4$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu.C_{10}H_{14}O_4$. Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$.

Monomethylester (Methylcamphersäure) $C_{11}H_{18}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.CH_3$. *Darstellung.* Man destillirt 2 Thle. Camphersäure mit 4 Thln. Holzgeist und 1 Thl. koncentrirter Schwefelsäure, giefst das Destillat zurück und wiederholt die Destillation ebenso noch zweimal. Dann vermischt man den Retortenrückstand mit Wasser und lässt das ausgefällte und gewaschene Oel stehen, bis es krystallinisch geworden ist (LOIR, *A. ch.* [3] 38, 483).

Rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Camphersäureanhydrid. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Drehungsvermögen = 51,4°. Die Säure giebt mit Blei- oder Kupferacetat Niederschläge.

Monoäthylester (Aethylcamphersäure) $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5$. *Bildung* wie der Monomethylester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 44, 151).

Syrup. Spec. Gew. = 1,095 bei 20,5°. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei der Destillation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. $C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$. — $Ag.C_2H_5.C_{10}H_{14}O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Monoäthylesters (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt das Camphersäureanhydrid auskrystallisiren und fällt die Mutterlauge mit Wasser.

Flüssig. Siedep.: 285—287°. Spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Unlöslich in Wasser. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen (MEYER, *B.* 3, 118).

Tetrachlordiäthylester $C_{14}H_{20}Cl_4O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_3Cl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Camphersäurediäthylester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei 14°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

Camphersäurechlorid (Camphorylchlorid) $C_{10}H_{14}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus Camphersäure und (2 Mol.) PCl_5 (MOITESSIER, *A.* 120, 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser; wird bei 200° total zersetzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure; aus Camphersäure und (1 Mol.) PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294). Beim Lösen von Camphersäure in viel koncentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (WALTER). — *Darstellung.* Man kocht Camphersäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1881). Man mengt Camphersäure mit molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann zieht man mit kaltem Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus siedendem Alkohol um (MAISSEN, *J.* 1880, 881).

Lange, rhombische (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°. Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. $[\alpha]_D = -7°7'$ (in C_6H_6 gelöst) (MONTGOLFIER). Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammoniak.

Camphorylsuperoxyd $C_{10}H_{14}O_4$ (?). *Bildung.* Aus Camphersäureanhydrid und Baryumsuperoxyd (BRODIE, *A.* 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo, entwickelt mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen in Sauerstoff und Camphersäure.

Nach KINGZETT (*Soc.* 45, 93) entstehen bei der Einwirkung von BaO_2 auf Camphersäureanhydrid (in Gegenwart von Wasser) camphersaures Baryum und Wasserstoffsuperoxyd, aber kein Camphorylsuperoxyd.

Bromcamphersäureanhydrid $C_{10}H_{13}BrO_3$. *Bildung.* Camphersäure und ihr Anhydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten $C_{10}H_{16}O_4Br_2$, resp. $C_{10}H_{14}O_3Br_2$, die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Brom und Camphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird nur Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, *A.* 163, 330). — *Darstellung.* Je 12 g geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20—25 g Brom auf 130° erhitzt, bis die Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitweiliges Oeffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werden abgepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Grofse, trimetrische (GRÜNLING, *A.* 227, 3) Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Aether. Krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht beim Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam in das Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ der β-Oxycamphersäure über. Beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 150° entsteht Oxycamphersäure-Imid $C_{10}H_{15}NO_3$. PCl_5 ist ohne Wirkung.

b. Linkscamphersäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der Matricaria Parthenium L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, *J.* 1863, 556). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach links wie Letztere nach rechts.

c. Inaktive Camphersäure (Paracamphersäure). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in koncentrirter Lösung scheidet sich unter (bis zu 30° betragender) Temperaturerhöhung Paracamphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendelöl-)Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, *A.* 127, 121).

Krystallisirt schwierig. Weniger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl.; 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer löslich. — Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

Rationelle Formel: $(CH_3)_2.C_6H_8(CO_2H)_2$ (WREDEN, *B.* 10, 714).

Diäthylester $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 1,03 bei 15° (CHAUTARD, *A.* 127, 124). Beim Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverförmig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. $CHCl_3$ lösen 25 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 4 Thle.; 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid (CHAUTARD).

Eine inaktive (?)Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktivem, festem Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). — Schmelzp.: 202°. — Das Anhydrid schmilzt bei 223°.

d. Mesocamphersäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,6) auf 150—160° oder bei 30stündigem Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140° (WREDEN, *A.* 163, 328). Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Camphersäure, neben Sulfocamphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 180 bis 220° (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680).

Krystallisirt undeutlich. Schmelzp.: 113°. Scheidet sich aus Alkohol und Aether als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber gewöhnliche Sulfocamphersäure. Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöhnliches Camphersäureanhydrid. Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäure geht Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnlichen übereinstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und krystallisirt in Blättchen.

2. **Cholecamphersäure** (Choloïdansäure). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 243), auf Choloïdinsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ (TAPPEINER, *A.* 194, 239). Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Salpetersäure (LATSCHINOW, *Ж.* 11, 312; *B.* 12, 1518). — *Darstellung.* Man erwärmt Cholsäure so lange mit kleinen Mengen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), als noch Einwirkung erfolgt, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit NH_3 aus. Die ammoniakalische Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirt und säuert das Filtrat mit NHO_3 an. Der Niederschlag wird mit Wasser und Aether gewaschen und aus schwachem Alkohol umkrystallisirt.

Scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung haarförmig aus. Gröfsere Krystalle lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25—30%) erhalten. Bräunt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. Alkohol (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. Alkohol (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol (von 28%). Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°) $[\alpha]_D = +56°10'$; für die Lösung in Eisessig (bei 18°) $[\alpha]_D = +57°50'$ (LATSCHINOW, *B.* 13, 1052). Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl oder beim Erhitzen mit HCl auf 160° in Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ über. Auch beim Behandeln von cholecamphersaurem Blei mit C_2H_5J oder der freien Säure mit Alkohol und HCl entstehen nur Ester der Cholansäure. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich (LATSCHINOW).

$K.C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$ (?). Krystallisirbar. — $K_2.C_{10}H_{14}O_4$. Amorph. — $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$ (?). Amorph, in kaltem Wasser sehr löslich. — $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}(5?)H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich. Wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. — $Pb.C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Amorpher faseriger Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$. Faseriger Niederschlag.

Nach CLÈVE (*Bl.* 38, 133) kommt der Choloïdansäure die Formel $C_{17}H_{25}O_7$ (?) zu.

Das Bleisalz $Pb(C_{17}H_{24}O_7)_2 + 2PbO$ (bei 100°), erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker, ist ein Pulver. — $Ag_2.C_{17}H_{23}O_7$. Wird durch Fällen der mit NH_3 neutralisirten Säurelösung, durch $AgNO_3$, als ein voluminöser Niederschlag erhalten, der sich bald in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Pseudocholoïdansäure $C_{16}H_{24}O_7$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Cholansäure mit Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 38, 135). — Nadeln (aus Eisessig). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — $Pb_3(C_{16}H_{21}O_7)_2$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker. — $Ag_2.C_{16}H_{22}O_7$. Mikroskopische Nadeln.

7. Oxycamphocarbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$. *Bildung.* Bei fünf- bis sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Cyancampher mit Kalilauge (2 Thle. KOH, 8 Thle. H_2O) (HALLER, *Dissertation*, Nancy, 1879, S. 29). $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$. Man fällt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um.

Warzen (aus Aether). Schmilzt bei 160°, sublimirt aber bereits gegen 130° in langen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und $CHCl_3$; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +59°18'$.

$Na_2.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Tafeln (aus Alkohol). — $K_2.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 100°). Wachsartige Masse (aus Alkohol). Etwas löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$. (Im Vakuum getrocknet.) Kleine Prismen. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem. — $Ba.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$. (Im Vakuum getrocknet.) Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heifsem; unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Mikroskopische Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heifsem; unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 110°). Amorpher, pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_{11}H_{16}O_4$ (bei 115°). Grüner, pulveriger Niederschlag; wird bei 115° blau.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.C \vdots C.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDROWSKY, *B.* 10, 838). $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$. — *Darstellung.* Eine erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heifsem Alkohol wird mit der berechneten Menge (4 Mol.) alkoholischer Kalilösung, in kleinen Mengen, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit darf sich, beim Abkühlen, nicht milchig trüben und muss schwach alkalisch reagiren, sonst fehlt es an alkoholischem Kali. Man filtrirt, nach dem Erkalten, ab, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, lässt ihn an der Luft trocken werden, löst ihn dann in möglichst wenig Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 bis zum Eintritt der Tropäolinreaktion. Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit viel Schwefelsäure (von 40%) übergossen und 15—20 mal mit Aether extrahirt (BAEYER, *B.* 18, 677).

Lange Krystalle. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die Krystalle verwittern an der Luft. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und krystallisirt dann aus Aether in dicken, glänzenden, viereckigen Tafeln. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung.

Die wasserfreie Säure ist in Lösungsmitteln weniger löslich als die wasserhaltige Säure (B., *B.* 15, 2694). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ über. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromfumarsäure $C_4H_2Br_2O_4$ (BANDROWSKY, *B.* 12, 2212); verbindet sich äufserst leicht mit HCl, HBr, HJ zu Chlor-, Brom-, Jodfumarsäure. — Zweibasische Säure. Die sauren Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, ebenso die freie Säure, nach der Gleichung: $C_4H_2O_4 = CO_2 + C_3H_2O_2$ (Propargylsäure).

$Na_2.C_4O_4 + 3^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $KH.C_4O_4$. Kleine Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Zn.C_4O_4 + 1^1/_2H_2O$ (?). — $Pb.C_4O_4 + H_2O$. Kleine Krystalle. In Wasser völlig unlöslich. — $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$. Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur (B., *B.* 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, sehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure heftig zersetzt und dabei AgCN abscheidet.

Dimethylester $C_6H_6O_4 = C_4O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus 1 Thl. des Monokaliumsalzes mit 4 Thln. Holzgeist und 2 Thln. H_2SO_4 (BANDROWSKY, *B.* 15, 2694). — Aromatisch und stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht bei 0°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 195—198°.

2. Akonsäure $C_5H_4O_4 = CO_2H.C\langle^{CH.O}_{CH_2.CO} = CO_2H.C\langle^{CH_2.O}_{CH.CO}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 347), oder bei zweistündigem Kochen mit 10 Thln. Wasser (BEER, *A.* 216, 92). $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$. Ebenso aus Bromitakonsäure $C_5H_5BrO_4$ und Soda (SWARTS, *J.* 1873, 584). — *Darstellung.* 29 Thle. Itadibrombrenzweinsäure, in möglichst koncentrirter, wässeriger Lösung, werden mit $10^2/_3$ Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann gekocht. Während des Kochens giebt man noch $5^1/_3$ Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim Eindampfen krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausschüttelt (MEILLY, *A.* 171, 158).

Rhombische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakteristischen, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.: 164°. Nicht sublimirbar. Löslich in 5,61 Thln. Wasser von 15° (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, *A.* 171, 182; BEER, *A.* 216, 96), wird aber von Zink oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet sich mit HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser (BEER, *A.* 216, 92). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$ (M.). $C_5H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4$ und $C_5H_4O_4 + H_2O = C_5H_6O_5$. — Einbasisch. Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Sie reagiren gröfstentheils sauer, ebenso der Methylester (MEILLY). Das Baryumsalz $Ba(C_5H_3O_4)_2$ geht, beim Behandeln mit Aetzbaryt, in ein Salz $Ba.C_5H_4O_5$ (oxyitakonsaures Baryum?) über (S.).

$Na.C_5H_3O_4 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Trikline Krystalle (FOCK, *A.* 216, 94). In Wasser leicht löslich (K.). — $Ba(C_5H_3O_4)_2$. Krystallisirt schwer. — $Zn(C_5H_3O_4)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. — $Cu(C_5H_3O_4)_2 + 4H_2O$. Lange, dunkelblaue Prismen. — $Ag.C_5H_3O_4$. Kleine Schuppen, leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

Methylester $C_6H_6O_4 = C_5H_3O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MEILLY, *A.* 171, 163). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

Eine **Säure** $C_5H_4O_4$ entsteht auch beim Behandeln von Bromcitrakonsäure mit Kali in der Kälte (BOURGOIN, *Bl.* 32, 388).

3. Mukonsäure $C_6H_6O_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.CH}{O—C.C_2H_4.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dibromadipinsäure $C_6H_8Br_2O_4$ (Schmelzp.: 175—190° S. 600) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 274). $C_6H_8Br_2O_4 = C_6H_6O_4 + 2HBr$.

Grofse (monokline?) Krystalle. Schmelzp.: 100—125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Brom. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure $C_5H_8O_3$ (?). Mukonsäure ist einbasisch. Ihr Silbersalz ist sehr unbeständig.

$Ba(C_6H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

Dichlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Aus Schleimsäure und PCl_5 entsteht Dichlormukonsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIÈS, *A.* 100, 325). Die gleiche Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersaurem Kalium und PCl_5 (BELL, *B.* 12,

1272; DE LA MOTTE, *B.* 12, 1571). $C_6H_{10}O_8 + 6PCl_5 = C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$ und $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt ein inniges Gemenge von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.) PCl_5. Bei 120° wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste Dichlormukonsäure gefällt wird. Das Filtrat neutralisirt man mit Kalk, dampft auf ein geringes Volum ein und fällt mit Salzsäure (BODE, *A.* 132, 95).

Lange weiſse Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° (DE LA MOTTE). Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äuſserst wenig in kaltem; leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Erhitzen wird die meiste Dichlormukonsäure zersetzt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert bei 260°, ohne zu schmelzen (BELL). Wird beim Kochen mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniaksalz röthlich. Natriumamalgam führt die Säure in Hydromukonsäure $C_6H_8O_4$ über. Brom wirkt erst bei 100—140° ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170—200° wird alles Chlor der Dichlormukonsäure als KCl gefällt; zugleich werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_4O_2 + 2HCl$ (LIMPRICHT, *A.* 165, 260). Starke zweibasische Säure. Saure Salze existiren nicht (B.).

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt meist in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mikrokrystallinischer Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. — $Ag_2.C_6H_2Cl_2O_4$. Unlöslicher Niederschlag (L.).

Diäthylester $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Alkohol (WICHELHAUS, *A.* 135, 251). — Säulen. Schmelzp.: 95—96° (BELL, *B.* 12, 1273).

Chlorid $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Das durch Abdestilliren von Phosphoroxychlorid befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.) PCl_5 auf (1 Mol.) Schleimsäure wird abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus CS_2 umkrystallisirt (WICHELHAUS, *A.* 135, 251). — Groſse Krystalle, die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid ?).

4. Säuren $C_7H_8O_4$.

1. **Succinylpropionsäure** (Chinontetrahydrürcarbonsäure) $\begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ CO_2H.\dot{C}H.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremonoäthylester auf 100° (HERMANN, *A.* 211, 320). $CO_2H.C_6H_6O_2.CO_2.C_2H_5 = CO_2 + C_6H_7O_2.CO_2.C_2H_5$. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Aethylesters mit viel überschüssigem Kali bereitet, ist ein brauner, sauer reagirender Syrup. Die wässerige Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid vorübergehend schmutzig violett gefärbt; durch mehr Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung.

Aethylester $C_9H_{12}O_4 = C_7H_7O_4.C_2H_5$. Hellgelbbraunes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heiſsem Wasser, schwer in kaltem, zu stark fluorescirenden Lösungen. Die Lösungen werden durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. Färbt sich an der Luft dunkelbraun und geht in ein zähes Pech über.

2. **Cyclopsäure.** *Vorkommen.* In den Blättern von Cyclopia Vogelii, einem Theesurrogat (CHURCH, *Bl.* 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen.

Gelbes Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. **Pinitannsäure.** *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 575). In den grünen Theilen von Thuja occidentalis (KAWALIER, *J.* 1858, 517).

Röthlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 100° weich und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Die wässerige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen schon in wenig Essigsäure leicht löslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches, rothes Produkt und einen zuckerartigen Körper.

5. Säuren $C_8H_{10}O_4$.

1. **Ketolaktonsäure** $\begin{matrix} CH_3 . C.O.CO \\ CO_2H.\dot{C}—\dot{C}.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* β-Aethylacetobernsteinsäureester zerfällt bei jeder Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktonsäureester (YOUNG, *A.* 216, 45). $\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CH.C_2H_5 \\ C_2H_5.\dot{C}O_2\dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} = C_2H_5(OH) + C_8H_9O_4.C_2H_5$. — Die freie Säure, durch

Kochen des Aethylesters mit verdünnter HCl bereitet, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in Krystallen ab. Schmelzp.: 181°. Sehr unbeständig; zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in CO_2 und eine Säure $C_7H_{12}O_3$. Einbasische Säure; lässt man aber die Säure mit überschüssigem Barytwasser, in der Kälte, stehen, so geht sie in die zweibasische Säure $C_8H_{12}O_5$ über. — $Ba(C_8H_9O_4)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ in glänzenden Krystallen erhalten. Unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_8H_9O_4$. Das Baryumsalz giebt, in koncentrirter Lösung, mit $AgNO_3$ einen flockigen, in stark verdünnter Lösung einen deutlich krystallinischen Niederschlag.

2. **Suberkolsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C.CO_2H \\ CH_2.CH_2.C.CO_2H\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dioxykorkdiäthyl-äthersäure, beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 820). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch Schwefelsäure. — Pulver. Sublimirt bei 225—230°, unter theilweiser Zersetzung, und ohne zu schmelzen. Nimmt direkt Brom auf. — $Mg.C_8H_8O_4 + 2H_2O$. Breite Blätter; sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.Ā. — Ba.Ā. Blätter. — Ag_2.Ā. Feiner und dichter Niederschlag.

3. **Tetrahydrophtalsäure.** *Bildung.* Beim Destilliren von Hydro- oder Isohydropyromellithsäure geht Tetrahydrophtalsäureanhydrid über (BAEYER, *A.* 166, 346). $C_{10}H_{10}O_8 = C_8H_8O_3 + H_2O + 2CO_2$.

Grofse Blätter (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 96—100°. Sehr leicht löslich in Wasser. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, oder mit HJ, in Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ über. Mit Brom und Wasser entsteht Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_5$. — Die freie Säure giebt mit Calcium- oder Baryumacetat, nur beim Kochen, blätterig-krystallinische Niederschläge. — Die Salze krystallisiren meist sehr schön.

$Ba.C_8H_8O_4 + H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_8O_4$ (bei 120°). Flockiger Niederschlag, schwer löslich in Essigsäure.

Anhydrid $C_8H_8O_3$. Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 68° (BAEYER, *A.* 166, 347). Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in heifsem, dabei in die Säure übergehend. Leicht löslich in Aether.

6. Diallylmalonsäure $C_9H_{12}O_4 = (C_3H_5)_2C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 171).

Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Diallylessigsäure. Sehr schwer löslich in CS_2, löslich in $CHCl_3$, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. — Ag_2.Ā. Krystallpulver. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

Diäthylester $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei 14°/15° (C., B.).

7. Hederasäure $C_{16}H_{26}O_4$. *Vorkommen.* In den Epheublättern (DAVIES, *J.* 1878, 960). — Giebt ein Nitroprodukt $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$.

E. Säure $C_nH_{2n-10}O_4$.

Isomere Säuren der aromatischen Reihe s. d.

Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4 + H_2O = CO_2H.C:C.C:C.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Propargylsäure (BAEYER, *B.* 18, 678). $2C_3H_2O_2 + O = C_6H_2O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Die aus je 1 g Propargylsäureäthylester frisch bereitete Kupferverbindung wird, noch feucht, mit 20 g H_2O angerührt und mit einer Lösung von 2 g KOH in 10 g H_2O versetzt. Man giebt darauf eine mit 0,5 g KOH versetzte, kaltgesättigte Lösung von 3 g rothem Blutlaugensalz hinzu, rührt rasch um und giefst (nach $^1/_2$ Minute) in überschüssige Schwefelsäure (von 20%). Die filtrirte Lösung wird 20 Mal mit reinem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ entwässert und dann, im Dunkeln, mit koncentrirtem alkoholischem Ammoniak gefällt. Das mit Aether gewaschene Ammoniaksalz wird (immer im Dunkeln) auf Fliefspapier getrocknet, dann mit Schwefelsäure (von 20%) übergossen, mit Ligroïn (Siedep.: 60°) überschichtet und Aether, unter Umschütteln, zugefügt, bis alle Diacetylendicarbonsäure gelöst ist. Man hebt die Aetherschicht ab, trocknet sie über $CaCl_2$ und verdunstet sie, erst im Wasserbade und dann an der Luft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Ligroïn gewaschen und im Exsiccator (über H_2SO_4 und Paraffin) getrocknet. — Rautenförmige Tafeln (aus Ligroïn

+ Aether). Färbt sich bei 100° braun und explodirt mit heftigem Knall bei etwa 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn und Benzol. Wandelt sich am Lichte in eine purpurrothe Masse um. Wird durch Natriumamalgam erst in Hydromukonsäure und dann in Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ übergeführt; gleichzeitig entsteht Propionsäure. Beim Erwärmen der wässerigen Lösung eines Salzes der Diacetylendicarbonsäure entweicht CO_2 und es entsteht Diacetylencarbonsäure $C_5H_2O_2$ (?).

XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten Falle enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, welche mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese drei Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig-einbasischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, so resultiren einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.

$CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$ — Einbasisch-vieratomige Säure.

$CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$ — Einbasisch-dreiatomige Säure.

Sind endlich alle drei Sauerstoffatome beiderseits an ein Kohlenstoffatom gebunden, so liegt eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit O_5 sind natürlich zwei Carboxylgruppen vorhanden, und das letzte Sauerstoffatom kann nur an Kohlenstoff oder zum Theil auch an Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatomige und zweibasisch-dreiatomige Säuren.

$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H$ — Zweibasisch-dreiatomige Säure.

$CO_2H.CH_2.O.CH_2.CO_2H.$ — Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit O_5 sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche zwei Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht CO_2:

$$CH_3.C(OH).(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(OH).CO_2H.$$

Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlieren in der Wärme ebenfalls leicht 1 Mol. Wasser.

$$CO_2H.CH(OH).CH_2.CO_2H = H_2O + CO_2H.CH{:}CH.CO_2H.$$

Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidung zunächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_5$.

Säuren $C_4H_8O_5$.

1. **Erythroglucinsäure** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Erythrit $C_4H_{10}O_4$ mit Salpetersäure (LAMPARTER, *A.* 134, 260) oder mit Platinmohr (SELL, *Z.* 1866, 12). — *Darstellung.* Man löst 30 g Erythrit in 300 ccm Wasser und giebt 15—20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die Lösung wird hierauf koncentrirt, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (S.). — Man versetzt eine erwärmte koncentrirte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dampft ein und fällt mit Barytwasser (L.).

Die freie Säure ist gummiartig (L.); sie bildet lange Nadeln, die von einem Syrup durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.C_4H_6O_5 + H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. — Amorphes Pulver, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien niedergeschlagen (L.). — $Pb.C_4H_6O_5$ (bei 160°). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

2. **Hydroäpfelsäure** (?) S. 640.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ebenso wie die Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ aus den um ein Sauerstoffatom ärmeren Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. $CHBr(CO_2H)_2 + KHO = CH(OH)(CO_2H)_2 + KBr$.
2. $NH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + HNO_2 = OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + N_2 + H_2O$.

Die Nitrile dieser Säuren erhält man durch Addition von Blausäure an die einbasischen Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5 \text{ und}$$

$$CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2HCl + 3H_2O = CH_3.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H + C_2H_5Cl + NH_4Cl.$$

Die zwei ungesättigte Alkyle enthaltenden Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ geben, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

$$(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH + O_8 = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OH + 2CH_2O_2.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$ sind fest, in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Sie sind nicht flüchtig. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome haben, verlieren in der Wärme CO_2 und gehen in Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ über. $OH.CH(CO_2H)_2 = OH.CH_2.CO_2H + CO_2$. Diejenigen Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$, welche das Hydroxyl (zu einem der Carboxyle) an einer α- oder β-Stelle enthalten, zerfallen, in der Wärme, in Wasser und eine (zweibasische) Säure $C_nH_{2n-4}O_4$. Es tritt also zunächst das nicht im Carboxyl vorhandene Hydroxyl aus. $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH:CH.CO_2H + H_2O$. Diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an einer γ-Stelle enthalten, gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride (Laktone) über. $CH_3.C(CO_2H)(OH).CH_2.CH_2.CO_2H = CH_3.\overline{C(CO_2H).\overset{O}{}CH_2.CH_2.CO} + H_2O$.

1. Tartronsäure (Oxymalonsäure) $C_3H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O = OH.CH(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure $C_4H_4(NO_2)_2O_6$ in wässeriger Lösung (DESSAIGNES, *A.* 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$ mit Natriumamalgam (DEICHSEL, *Z.* 1865, 69). Aus Brommalonsäure $C_3H_3BrO_4$ und Silberoxyd oder beim Kochen von Bromcyanessigsäure $CHBr(CN).CO_2H$ mit Kalilauge (PETRIEW, *Ж.* 10, 152). Chlormalonsäureester giebt beim Verseifen mit Kali nur Tartronsäure (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 222). $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = HCl + C_3H_4O_5 + 2C_2H_6O$. Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Barytwasser bei 30—40° (GRIMAUX, *Bl.* 27, 440). Bei der Oxydation von Glukose mit Kupferoxyd und Kali (CLAUS, *A.* 147, 114 = Gummisäure). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (?SADTLER, *B.* 8, 1456). Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von wässerigem Glycerin durch $KMnO_4$, bei 5—6° (CAMPANI, BIZZARI, *J.* 1880, 787; *G.* 12, 1). Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in CO_2 und tartronsaures Natrium (GRUBER, *B.* 12, 514). $Na_2.C_4H_4O_8 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Beim Uebergiefsen von Cyankalium mit Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (BÖTTINGER, *B.* 14, 729). $(OH)_2CH.CO_2H + HCN + H_2O = C_3H_4O_5 + NH_3$. Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Baryt oder Natron (PINNER, *B.* 18, 753). $C_3H_2Cl_3O_3.C_2H_5 + 5NaOH = C_3H_2O_5.Na_2 + 3NaCl + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus Aether umkrystallisirt worden ist. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Krystalle ab, löst sie in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um (DEMOLE, *B.* 10, 1789). — Man trägt in eine auf 60—70° erwärmte, 10procentige Natronlösung (etwas weniger als 5 Mol. NaOH enthaltend) allmählich 1 Mol. Trichlormilchsäureester ein, lässt kurze Zeit stehen, säuert dann mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit $BaCl_2$. Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge H_2SO_4. Die Lösung der freien Säure wird vorsichtig verdunstet und der Rückstand mit warmem Aether ausgezogen (PINNER, *B.* 18, 754).

Prismatische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aether. Verliert bei 100° oder im Exsiccator das Krystallwasser und ist dann in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die wasserfreie Säure sublimirt bei 110—120° und schmilzt

bei 185—187° unter Entwicklung von CO_2 und Bildung von Glykolid (CONRAD, BISCHOFF). $C_3H_4O_5 = CO_2 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glykolsäureamid.

Salze: PETRIEW. — $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. — $Na_2.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CONRAD, BISCHOFF). — $K_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. — $Ca.C_3H_2O_5$. Krystallinisches Pulver. Hält $1 H_2O$ (C., B.). Hält $2^1/_2 H_2O$ (?) (PINNER). — $Ba.C_3H_2O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht bald in Blättchen über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$ und mit $1 H_2O$ (GRUBER). Hält $2 H_2O$ (P.). — Cd.$\bar{A}$ (GRUBER). — $Pb.C_3H_2O_5$ (bei 120° (C., B.). In Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. — $Pb_3(C_3HO_5)_2 + 2 H_2O$ (GRUBER). — $Mn(C_3H_3O_5)_2$. Trikline Krystalle, kaum löslich in Alkohol (CAMPANI, BIZZARRI). — $Ag_2.C_3H_2O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; krystallisirt daraus unzersetzt in Nadeln (C., B.). Zersetzt sich oberhalb 100°.

Diäthylester $C_7H_{12}O_5 = C_3H_2O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus tartronsaurem Kalk (M. FREUND, *B.* 17, 786) oder tartronsaurem Baryt (PINNER, *B.* 18, 757) mit absolutem Alkohol und HCl. — Flüssig. Siedep.: 222° (PINNER).

Gummisäure. Beim Kochen von Glukose mit Kali und Kupferoxydhydrat (oder Kupfercarbonat) entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS, *A.* 147, 114). REICHARDT, welcher diese Reaktion zuerst ausführte (*A.* 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr die Formel $C_3H_5O_5$. Eingehender wurde die Säure von FELSKO untersucht (*A.* 149, 356). Was R. und F. von der Gummisäure angeben, passt auf Tartronsäure. Nach FELSKO ist die Gummisäure dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inkl. des Krystallwassers) nur aus den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind nicht gemacht. Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSKO's Salze nur unreine Tartronate waren.

Salze: FELSKO. — $(NH_4)_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 2 H_2O$. Beim Neutralisiren der Salze mit Ammoniak erhalten; — $(NH_4)_2.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + 2^1/_2 H_2O$. — $Li_2.C_3H_6O_5 + 2^1/_2 H_2O$. — $Na_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$. Durch Neutralisiren der Säure mit Soda bereitet; — $Na_2.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$ — $K_3.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 1^1/_2 H_2O$; — $K_2.C_3H_6O_5 + 2^1/_2 H_2O$; — $K.Na.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$. — $Ca_3(C_3H_5O_5)_2$. Fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ nieder. Löslich in Essigsäure. — $Ca.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$ (REICHARDT). — $Sr.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + ^1/_2 H_2O$. — $Ba_3(C_3H_5O_5)_2 + 6 H_2O$; — $Ba.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}}$ (REICHARDT). — $Zn_3(C_3H_5O_5)_2$. — $Cd_3(C_3H_5O_5)_2 + 2 H_2O$. — $Hg.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + 3 H_2O$. — $Sn_3(C_3H_5O_5)_2$. — $Pb_3(C_3H_5O_5)_2 + 5 H_2O$. — $Ur.C_3H_5O_{6\frac{1}{2}} + 3 H_2O$. — $Ni.C_3H_6O_{6\frac{1}{2}} + H_2O$. — $Co_3(C_3H_5O_5)_2 + 2 H_2O$. — $Cu_3(C_3H_5O_5)_2 + 5 H_2O$. Flockiger, grüner Niederschlag. — $Ag_3.C_3H_5O_5 + 2^1/_2 H_2O$; — $Ag_2.C_3H_6O_5 + 2 H_2O$.

2. Säuren $C_4H_6O_5$.

1. **Aepfelsäure** $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, theils frei, theils an Basen gebunden, so namentlich in den Aepfeln (SCHEELE), Kirschen, Berberizen, im Safte der nicht ganz reifen Vogelbeeren (neben etwas Citronen- und Weinsäure) (LIEBIG, *A.* 5, 141), in den Stengeln von Rheumarten; an Kalk gebunden: in den Beeren von Rhus coriaria (TROMMSDORFF, *A.* 10, 328; vgl. REINSCH, *Z.* 1866, 221), im Hauslauch (Sempervivum tectorum) (BRACONNOT, *A. ch.* [2] 6, 239; 8, 149; 51, 329), in den Tabaksblättern; im Kraute von Chelidonium majus (HAITINGER, *M.* 2, 485). — *Bildung.* Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (PIRIA, *A.* 68, 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAIGNES, *A.* 117, 134). — *Darstellung.* Aus Vogelbeeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (reife Vogelbeeren enthalten gar keine Aepfelsäure), wird einige Stunden lang mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der Niederschlag abgeschöpft und dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calcium-Monomalat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (LIEBIG, *A.* 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (Berberis vulgaris). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure und halten 1,5 % Aepfelsäure (LENSSEN, *B.* 3, 966); GRAEGER (*J.* 1872, 796) fand sogar 5,92 % Aepfelsäure. — REINSCH (*Z.* 1866, 221) empfiehlt, die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (Rhus coriaria) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen.

Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1,559 bei 0° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links, auch durch Zusatz von Säuren (Essigsäure und besonders Schwefelsäure) wird eine rechts-

drehende wässerige Aepfelsäurelösung linksdrehend. Die Salze drehen nach rechts und links. Für freie Aepfelsäure ist $[\alpha]_D = 5,891 - 0,0895 . q$ und für das Natriumsalz $Na_2.C_4H_4O_5 [\alpha]_D = 15,202 - 0,3322 . q + 0,000\,8184 . q^2$, wo q = die in 100 Thln. wässeriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, *A.* 207, 263). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechtsdrehend sein. [BREMER (*Bl.* 25, 6) beobachtete $[\alpha]_D = -3,3^0$ für die Säure aus Vogelbeersaft und $= +3,2^0$ für die Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure]. — Aepfelsäure schmilzt bei 100° und verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120—130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über. Bei 175—180° destillirt Maleïnsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleïnsäureanhydrid über. Beim Kochen von Aepfelsäure mit wässeriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO_2 ein (WEITH, *B.* 10, 1744). $C_4H_6O_5 = C_2H_4O + CO + CO_2 + H_2O$. Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure oder äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, *Bl.* 9, 427). — Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 351); beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 auf 3 Thle. H_2O) bilden sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO_2 (ERLENMEYER). Durch diese Bildung von Aldehyd (resp. einer Aldehydsäure $CO_2H.CH_2.CHO = CH_3.CHO + CO_2$) erklärt sich das Entstehen von Kondensationsprodukten beim Erhitzen von Aepfelsäure mit ein- oder mehratomigen Phenolen und Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 929, 1649). Aus Aepfelsäure und H_2SO_4 entsteht zunächst eine Aldehydsäure. $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H = H.CO_2H + CO_2H.CH_2.CHO$. (Die gleichzeitig gebildete Ameisensäure wird durch das Vitriolöl in CO und Wasser gespalten). Die gebildete Aldehydsäure vereinigt sich mit den Phenolen (durch die Gegenwart von H_2SO_4) unter Austritt von Wasser. $C_6H_5(OH) + CO_2H.CH_2.CHO = OH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. Weil aber die Aldehydsäure an der o-Stelle zum OH in den Benzolkern eintritt, erfolgt sofort Anhydridbildung, welche sich (wegen des Vitriolöls) auch auf die Seitenkette erstreckt. $OH.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H = 2H_2O + C_6H_4 \langle {O-CO \atop CH:CH}$. Erhitzt man Aepfelsäure für sich mit Vitriolöl oder mit $ZnCl_2$, so entsteht ein Kondensationsprodukt der Aldehydsäure. $2CO_2H.CH_2.CHO = C_6H_4O_4 + 2H_2O$ (s. Säure $C_6H_6O_5$). — Aepfelsäue wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt. Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, *A.* 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure. Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse oder mit Bierhefe. Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO_2 erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO_2 oder Buttersäure, CO_2 und Wasserstoff (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 481). — Bei langem Kochen mit starker Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über. PCl_5 erzeugt Fumarsäurechlorid. Mit HBr verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure. Natrium, in eine alkoholische Lösung von Aepfelsäure eingetragen, erzeugt Hydroäpfelsäure $C_4H_8O_5$ (?) (KÄMMERER, *Z.* 1866, 712).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 20°/4° von

Aepfelsäure		Aepfelsaurem Natrium	
Thle. Aepfelsäure in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.	Thle. $Na_2.C_4H_4O_5$ in 100 Thln. Lösung	Spec. Gew.
70,125	1,3448	65,526	1,5367
59,987	1,2854	55,262	1,4209
46,467	1,2239	46,840	1,3473
36,660	1,1705	33,913	1,2449
29,062	1,1269	25,269	1,1775
16,649	1,0676	16,885	1,1143
8,402	1,0344	5,267	1,0334

(G. SCHNEIDER, *A.* 207, 262.)

Reaktionen der Aepfelsäure. Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und sich dabei etwas löst. — Eine koncentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt beim Kochen mit Chlorcalcium einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1—2 Mol. Alkohol.

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali ins Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl der Gruppe — CH(OH) — eintritt (CORAY, WISLICENUS,

B. 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag ½ Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, *A.* 189, 27). JUETTE (*Fr.* 7, 489) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxydlösung und Ammoniak gegründet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man, nach HARTSEN (*Fr.* 15, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50—70° behandeln, wobei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED (*Fr.* 7, 403) räth, die koncentrirte Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7—8 Vol. Alkohol (97 %) zu vermischen, wodurch blos äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

Aepfelsaure Salze: LIEBIG, *A.* 5, 141; 26, 135; HAGEN, *A.* 38, 257. — Die Salze gehen bei 250—200° in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und sind meist weniger löslich als die neutralen.

$NH_4.C_4H_5O_5$. Rhombische Säulen. Krystallisation des Salzes: PASTEUR, *J.* 1853, 411; 1856, 16. 100 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, *A.* 82, 331). Unlöslich in Alkohol. Verhalten in der Hitze s. Fumarimid. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht + 7,91°; jenes der Linksäpfelsäure = — 6,2° (S. 643). Sättigt man (natürliches) Calciumdimalat mit Ammoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammoniumdimalat vom gleichen Drehungsvermögen = — 6,2° (BREMER, *B.* 13, 352; vgl. *Bl.* 25, 6). Ammoniumdimalat verbindet sich mit Ammoniumditartrat (PASTEUR). Spec. Gew. und Drehungsvermögen von: $NH_4.C_4H_5O_5$, $(NH_4)_2.C_4H_4O_5$, $Li.C_4H_5O_5$, $Li_2.C_4H_4O_5$, $Na.C_4H_5O_5$, $Na_2.C_4H_4O_5$, $K.C_4H_5O_5$, $K_2.C_4H_4O_5$, $Ba.C_4H_4O_5$: SCHNEIDER, *A.* 207, 266). — $Mg(C_4H_5O_5)_2 + 3H_2O$ (?). Flache Säulen. HAGEN nimmt $4H_2O$ an und sagt, dass das Salz bei 100° $2H_2O$ verliert. Seine Analysen stimmen aber besser auf $3H_2O$, welche bei 100° entweichen. — $Mg.C_4H_4O_5 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 5, 148). Wird aus der koncentrirten Lösung, durch absoluten Alkohol, wasserfrei niedergeschlagen (H.). — $Ca(C_4H_5O_5)_2 + 6H_2O$. Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 5,18°$ (BREMER, *B.* 3, 164). — $Ca.C_4H_4O_5$. Fällt beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heifsem Wasser. Aus der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisirt $Ca.C_4H_4O_5 + 2^1/_2H_2O$. — $Sr.C_4H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Warzen (H.). — $Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der Lösung wasserfrei nieder. — $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT). — $Zn.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 289. — $Zn_3(C_4H_3O_5)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulverig (H.). — Aepfelsaures Thallium ist zerfliefslich (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $Pb.C_4H_4O_5 + 3H_2O$. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz $Pb_2.C_4H_4O_6$ (PASTEUR), das in kochendem Wasser nicht schmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz $Pb_3(C_4H_3O_5)_2 + PbO + 2H_2O$, das beim Kochen von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag ausfällt (OTTO, *A.* 127, 177). Ist bei 150° wasserfrei. — Aepfelsaures Mangan bildet quadratische Pyramiden (HANDL). — $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Blaue Krystalle (H.). — $Cu.C_4H_4O_5 + H_2O$. Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich (BRACONNOT). — $Cu_3(C_4H_3O_5)_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit $5H_2O$ als grünes Pulver nieder. Wird aber die Lösung bei höchstens 40° verdunstet, so krystallisirt das Salz mit $7H_2O$ (LIEBIG). — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter Schwärzung (L.).

Dimethylester $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben dem Monomethylester, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine stark abgekühlte (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952) Lösung von Aepfelsäure in Holzgeist (DEMONDESIR, *A.* 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. Kühlt man beim Einleiten von HCl nicht gehörig ab, so ist dem Aepfelsäureester Fumarsäureester beigemengt, der einen ähnlichen Siedepunkt hat (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2790). — Flüssig. Siedep.: 122° bei 10 mm (A.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. — Das Calciumsalz des Monomethylesters ist in Weingeist löslich.

Mono- und Diäthylester. Bildung und Verhalten wie bei den entsprechenden Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ siedet bei 128—131° bei 15 mm (ANDREONI), bei 128° bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952), — der Triäthylester $C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$ bei 118—120° (bei 15 mm) (ANDREONI, *B.* 13, 1394).

Dipropylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_4O_5(C_3H_7)_2$. Siedep.: 151° bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Monoisoamylester (Isoamyläpfelsäure) $C_9H_{16}O_5 = C_4H_5O_5.C_5H_{11}$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Aepfelsäure und Isoamylalkohol werden längere Zeit auf 120° erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, 323).

Weich, schmierig, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$NH_4.(C_5H_{11}).C_4H_4O_5$. Nadeln. — $Ca(C_9H_{15}O_5)_2 + H_2O$. Blättrige Krystalle. Schmilzt bei 100° zum Syrup. — $Ba(C_9H_{15}O_5)_2$ (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt unter heifsem Wasser.

Salpetersaurer Aepfelsäurediäthylester $C_8H_{13}NO_7 = C_2H_5.O.CO.CH_2.CH(ONO_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aepfelsäurediäthylester wird in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,2024 bei 16°.

Essigsaurer Aepfelsäuredimethylester $C_8H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Aepfelsäuredimethylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Siedep.: 129° bei 11 mm. Siedep.: 137° bei 10 mm; zersetzt sich bei der Destillation an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Essigsaurer Aepfelsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurediäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 129, 181).

Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 265,7° bei 729 mm (kor.). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Essigsäure, Aepfelsäure und Alkohol.

Essigsaurer Aepfelsäuredipropylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_3H_7)_2$. Siedep.: 157° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

Acetyläpfelsäureanhydrid $C_6H_6O_5 = C_2H_3O_2.CH.CO \atop CH_2.CO$ $>O$. *Bildung.* Man erwärmt Aepfelsäure mit Acetylchlorid und destillirt das Produkt im Vakuum. Anfangs geht hierbei Maleïnsäureanhydrid über (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791).

Syrup, der bald zu einer faserig-krystallinischen Masse erstarrt. Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 160—162° bei 14 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Maleïnsäureanhydrid. Zerfliefst an feuchter Luft zu Essigäpfelsäure.

Inaktive Aepfelsäuren. *Vorkommen.* An Kalk gebunden (GAROT, *J.* 1853, 409) in den Blättern der gemeinen Esche (Fraxinus excelsior) (GINTL, *J.* 1868, 800).

1. Aus Asparaginsäure u. s. w. *Bildung.* Aus inaktiver Asparaginsäure und salpetriger Säure (PASTEUR, *A.* 82, 330). Aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* 117, 126; 130, 24). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150—200° (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 147; A. PICTET, *B.* 14, 2648; ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1950). Beim Behandeln von β_2-Dichlorpropionsäureäthylester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). Beim Kochen von β_2-dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN u. s. w. (dabei entsteht zugleich Maleïnsäure) (TANATAR, *B.* 13, 160).

Die inaktive Aepfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfliefslich und in Wasser weniger löslich. Schmelzp.: 112—115° (KEKULÉ), 133° (PASTEUR), 105—108° (PICTET). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (PASTEUR, *A.* 82, 330 und *J.* 1853, 410). Das Cinchoninsalz spaltet sich, beim Krystallisiren, nicht in optisch-aktive Salze.

$NH_4.C_4H_5O_5$. Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure, zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Aufserdem krystallisirt es mit $1H_2O$ in monoklinen Krystallen (HINTZE, *B.* 18, 1950). — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen.

Die Aepfelsäure aus β_2-Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (TANATAR).

2. Aus Fumarsäure. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thln. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (LOYDL, *A.* 192, 80).

Harte Krystallkrusten. Optisch-inaktiv. Weniger zerfliefslich als die natürliche Säure. Schmelzp.: 132—136°. Zerfällt bei 200° in Wasser und Fumarsäure, ohne Maleïnsäure zu bilden.

$Ca.C_4H_4O_5$. Wird zuweilen mit $1H_2O$ krystallisirt erhalten. Merklich löslich in kaltem und heifsem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verdünnter Salpetersäure giebt nur einen Syrup. Nur durch Zusatz freier Aepfelsäure zum neutralen

Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz $Ca.C_4H_4O_5 + C_4H_6O_6 + H_2O$ gewinnen. — $Pb.C_4H_4O_5 + 1^1/_2H_2O$. Pulveriger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in Wasser; backt beim Kochen zusammen. — $Ag_2.C_4H_4O_5 + {}^2/_3H_2O$. Amorpher Niederschag. In heifsem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Aepfelsäure beim Zerlegen von Chloräthenyltricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (BISCHOFF, *A.* 214, 48). $CH_2(CO_2.C_2H_5).CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 5KHO = K_2.C_4H_4O_5 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$.

Aethersäureester einer Oxybernsteinsäure entstehen beim Erwärmen von Fumarsäureestern mit Natriumalkoholaten (PURDIE, *Soc.* 39, 347). $C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = C_2H_3(OC_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$.

Aethoxylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$. Dicker Syrup, der bei längerem Stehen zu rhombischen (?) Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 86°. Löslich in Aether. Wird von HJ zu Bernsteinsäure reducirt. Giebt mit Bleiessig keinen Niederschlag, wird aber in neutraler Lösung von Bleinitrat gefällt.

$Ca.C_6H_8O_5$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_6H_8O_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_6H_8O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird; etwas löslich in Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 195—200° bei 250 mm.

Isobutoxylbernsteinsäure $C_8H_{14}O_5 = CO_2H.C_2H_3(OC_4H_9).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Fumarsäureisobutylester mit Natriumisobutylat (PURDIE). — Dicker Syrup, der im Vakuum zu einer krystallinischen, zerfliefslichen Masse erstarrt. — $Ca.C_8H_{12}O_5$ (im Vakuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Unlöslicher, flockiger Niederschlag.

3. Aus Traubensäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit HJ wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, *Bl.* 25, 6). Durch Krystallisation ihres Cinchoninsalzes gelingt es, die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, *B.* 13, 352). Durch Vermischen gleicher Mengen der sauren Ammoniaksalze von Rechts- und Linksäpfelsäure erhält man das saure Ammoniaksalz der inaktiven, spaltbaren Aepfelsäure (VAN'T HOFF, *R.* 4, 130).

4. Aus Acetylen. *Bildung.* Beim Erhitzen von (5 Thln.) Acetylendibromid CHBr:CHBr mit (4 Thln.) KCN und (28 Thln.) Alkohol auf 100° und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kochen mit Kali (SABANEJEW, *A.* 216, 275). — Krystalle. Die bei 100° getrocknete Säure fängt bei 155° zu schmelzen an, wird aber erst bei 163—168° völlig flüssig. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_4H_4O_5$.

Monobromäpfelsäure $C_4H_5BrO_5$. *Bildung.* Beim Kochen von dibrombernsteinsaurem Natrium entsteht saures bromäpfelsaures Natrium (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 360). $Na_2.C_4H_2Br_2O_4 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_5 + NaBr$. Dieses Salz krystallisirt in Warzen oder Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkwasser liefert es traubensaures Calcium. $Na.C_4H_4BrO_5 + CaO = Ca.C_4H_4O_6 + NaBr$. Natriumamalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brommaleïnsäure entsteht. $Na.C_4H_4BrO_5 + NaOH = Na_2.C_4HBrO_4 + 2H_2O$.

$Pb.C_4H_3BrO_5$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des sauren Natriumsalzes mit Bleizucker. Kann aus heifser Bleizuckerlösung umkrystallisirt werden.

2. **Isoäpfelsäure** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bromisobernsteinsäure wird mit Silberoxyd gelinde erwärmt (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] 14, 81; 19, 168; 24, 38; FITTIG, *Org. Chem.* 10. Aufl. S. 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Inaktiv. Schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in CO_2 und gewöhnliche Milchsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 100°, CO_2 und α_2-Dibrompropionsäure. — Eine Lösung des neutralen Ammoniaksalzes (5 % Säure enthaltend) wird durch $BaCl_2$, aber nicht durch $CaCl_2$, gefällt. — $Ba.C_4H_4O_5 + 2H_2O$. Amorpher Niederschlag; löst sich in 100 Thln. kochenden Wassers und krystallisirt daraus in viereckigen Tafeln. — $Pb.\bar{A}$. Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Nadeln.

3. **Methyltartronsäure** $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen der entsprechenden Aminsäure $CH_3.C(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ mit Barythydrat (BÖTTINGER, *B.* 14, 148). — *Darstellung.* Man lässt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu fein gepulvertem Cyankalium fliefsen, fügt dann 12 ccm koncentrirter Salzsäure hinzu, giefst das Gemisch in eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht 2 Stunden lang am Kühler (BÖTTINGER, *B.* 17, 144). — Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein.

Rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwickelung von CO_2 bei 178°. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in CO_2 und Gährungsmilchsäure. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich in Wasser.

$Ba.C_4H_4O_5 + H_2O$ (bei 130°). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat aus. — $Zn.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ Krystallpulver.

4. **Diglykolsäure** $O(CH_2.CO_2H)_2$. Zweibasisch-zweiatomige Säure s. S. 507.

5. **Isomalsäure.** *Bildung.* Das Silbersalz dieser Säure hatte sich aus dem Silberbade, bei einem Photographen niedergeschlagen. Dem Silberbade waren Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Milchzucker zugesetzt worden. Konnte nicht künstlich dargestellt werden und war daher wahrscheinlich schon in der käuflichen Citronensäure enthalten (KÄMMERER, *A.* 139, 257). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149°. Zerfällt bei 160° in Wasser und Pyroisomalsäure (s. u.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht zerfliefslich. Inaktiv. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) ist bei 150° ohne Wirkung. PCl_5 erzeugt das Chlorid der Isofumarsäure.

$NH_4.C_4H_5O_5 + 2H_2O$. Strahlige Krystallmasse. Schmilzt bei 100°. — $K_2.C_4H_4O_5 + H_2O$. — $Ca.C_4H_4O_5 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Kalk als amorpher, bei längerem Erhitzen mit Wasser in Täfelchen krystallisirender Niederschlag erhalten. Unlöslich in kaltem und siedendem Wasser. — $Pb.C_4H_4O_5$. Durchaus amorpher Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Ag_2.C_4H_4O_5$. Warzenförmige Krusten.

Der **Diäthylester** $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ (?) wird aus dem Silbersalz und Aethyljodid als ein schweres, nicht destillirbares Oel erhalten (KÄMMERER, *A.* 139, 264). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° geht er in den Monoäthylester über, eine sehr zähe Masse.

Anhydrid (Isofumarsäure) $C_4H_4O_4$. *Bildung.* Aus Isomalsäure und PCl_5 entsteht das Chlorid $C_4H_2O_2.Cl_2$, das man mit Wasser zerlegt (KÄMMERER, *A.* 139, 265). — Warzenförmige Krystallbündel. Die neutrale Lösung der Säure giebt mit Baryt- und Bleisalzen amorphe Niederschläge. Silbernitrat wird davon nicht gefällt, aber sehr leicht reducirt. — $Pb.C_4H_2O_4$.

Pyroisomalsäure $C_6H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Isomaläure geht Pyroisomalsäureanhydrid über (KÄMMERER, *A.* 139, 267). $2C_4H_6O_5 = C_6H_8O_5 + CO_2 + CO + 2H_2O$. — Die freie Säure verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Sie giebt beim Neutralisiren mit Kalk ein fast unlösliches, krystallinisches Kalksalz. Das Baryumsalz ist amorph und sehr schwer löslich. Das Silbersalz fällt kleisterähnlich aus und zersetzt sich beim Kochen, unter Reduktion. — $Pb.C_6H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, der bei längerem Erwärmen körnig-krystallinisch wird.

6. **Acetoxylglykolsäure** $CH_2(OH).CO.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester $C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$ entsteht beim Behandeln einer Lösung von Glykoläthyläthersäureester in Benzol mit Natrium (CONRAD, *B.* 11, 58; vgl. GEUTHER, WACKENRODER, *J.* 1867, 454). $2CH_2(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 = CH_2(OC_2H_5).CO.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50procentiger) Essigsäure zerlegt.

Der **Triäthylester** $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_3O_5(C_2H_5)_3$ ist flüssig. Siedep.: 245°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium, giebt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz und zersetzt sich, beim Kochen mit Säuren, unter Entwickelung von Kohlensäure. Alkalien spalten in Alkohol und (2 Mol.) glykoläthyläthersaures Salz.

3. Säuren $C_5H_8O_5$.

1. **α-Aethyltartronsäure** $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäureester $C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$ mit Barytwasser (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 209, 233).

Krystallinisch erstarrender Syrup. Schmilzt bei 98°, unter Entwickelung von CO_2. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 180° in CO_2 und α-Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

2. **β-Oxyäthylmalonsäure** $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Malonsäure, bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. Aethylidenmalonsäureester mit 20 Thln. Barytwasser (KOMNENOS, *A.* 218, 163). $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_5 + 2C_2H_6O$. Das gebildete Baryummalonat bleibt ungelöst, während aus der Lösung, durch Alkohol, das Salz der Oxyäthylmalonsäure gefällt wird. — Zähflüssiger Syrup. — $Ag_2.\bar{A}$ Amorpher Niederschlag.

3. **γ-Oxyäthylmalonsäure** $OH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von γ-Bromäthylmalonsäure $CH_2Br.CH_2.CH(CO_2H)_2$ mit Wasser (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 19). Beim Kochen des Anhydrides mit Barytwasser entsteht oxyäthylmalonsaures Baryum. Aethylenmalonsäure wandelt sich bei ein- bis zweiminutenlangem Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Theile $H_2SO_4 + H_2O$) glatt in Oxyäthylmalonsäure um (F., R.). — Zerfällt bei 120° in CO_2 und Butyrolakton $CH_2\langle{CH_2.O \atop CH_2.CO}$.

$Ba.C_5H_6O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Verfilzte Krystallaggregate. Verliert bei 100° $1 H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Scheidet sich aus heifsem Wasser in kleinen Kryställchen ab.

Anhydrid (Carbobutyrolaktonsäure) $C_5H_6O_4 = \overset{O\text{———}}{\dot{C}H_2}.CH_2.\overset{\text{——}CO}{\dot{C}H}.CO_2H$. Syrup. In Wasser leicht löslich; wird der wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen (FITTIG, RÖDER). Zerfällt bei 120° in CO_2, das Anhydrid der γ-Oxybuttersäure und eine Säure $C_4H_6O_2$. — $Ba(C_5H_5O_4)_2$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

4. **Itamalsäure** $CH_2(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (SWARTS, *Z.* 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, *A.* 188, 76). Parakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_4)_2$ wandelt sich, beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$, in itamalsaures Calcium um (BEER, *A.* 216, 88). — *Darstellung.* Man kocht Itachlor- (oder -brom)brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsaurem Calcium (F.). Man befreit den Niederschlag, durch Waschen mit siedendem Wasser, von beigemengtem $BaBr_2$ (BEER).

Die freie Säure existirt nicht, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Akonsäure $C_5H_6O_4$. Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über.

Salze: SWARTS. — $NH_4.C_5H_7O_5 + C_5H_8O_5$. Hexagonale Tafeln. — $Na_2.C_5H_6O_5$. — $Ca.C_5H_6O_5 + H_2O$ und $+ 3 H_2O$. Hält $1 H_2O$; ist in siedendem Wasser nahezu unlöslich (BEER). — $Pb.C_5H_6O_5$. Käsiger, wasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. — $Cu.C_5H_6O_5$. — $2 Cu.C_5H_6O_5 + CuO$. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

Aethylester. Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig (SWARTS, *Z.* 1867, 650).

Anhydrid (Parakonsäure) $C_5H_6O_4 = CO_2H.CH\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\ CH_2.O\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itachlorbrenzweinsäure $C_5H_7ClO_4$ mit (1 Mol.) Silberoxyd (SWARTS, *J.* 1866, 404), oder beim längeren Kochen mit Wasser, namentlich bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, doch findet dabei immer zugleich Bildung von Itamalsäure $C_5H_8O_5$ statt (SWARTS, *Z.* 1867, 651). Man sättigt die koncentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk und fällt durch Alkohol itamalsaures Calcium. Das in der Lösung bleibende parakonsaure Salz wird durch Aether gefällt. Itamalsäure $C_5H_8O_5$ zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Parakonsäure (BEER, *A.* 216, 84). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Itabrombrenzweinsäure einige Stunden lang mit 10 Thln. Wasser am Kühler, entfernt die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Ag_2O und etwa gelöstes Silber durch H_2S (BEER).

Aeufserst zerfliefsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 57—58° (BEER). Giebt bei der Destillation Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit HBr zu Itabrombrenzweinsäure. — Die Salze können nicht durch Sättigen des Anhydrids mit Basen dargestellt werden, da hierbei immer itamalsaure Salze entstehen. Man zerlegt das Silbersalz durch Chloride.

$Na.C_5H_5O_4$. — $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 3 H_2O$. Nadeln. — $Ag.C_5H_5O_4$. *Darstellung.* Man neutralisirt das Anhydrid mit Ag_2CO_3 und verdunstet die Lösung im Vakuum. — Kleine Krystalle, ziemlich löslich in siedendem Wasser; geht beim Kochen mit Silberoxyd in itamalsaures Silber über.

Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Soda übersättigte Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 7, 158; vgl. WILM, *A.* 141, 28). Beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässerigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, *J.* 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Kleine Krystalle. Schmelzp.: 150° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser. Die konc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äufserst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. Das Calciumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorcalcium und oxyparakonsaures Calcium $Ca(C_5H_5O_5)_2$, welches beim Kochen mit Aetzkalk in itaweinsaures Calcium $Ca.C_5H_6O_6$ übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure $C_5H_6O_5$.

5. **Citramalsäure** $CH_3.CH(CO_2H).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer

wässerigen, 10procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsaurem Blei wird mit H_2S zerlegt (CARIUS, *A.* 129, 160; MORAWSKI, *J.* 1878, 721).

Grofse Krystalle; Schmelzp.: 119° (M.). Zerfällt bei 130° in Wasser und Citrakonsäure — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. — $K_2.C_5H_6O_5$ (bei 100°). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). — $Mg.C_5H_6O_5$ (M.). — $Ca(C_5H_7O_5)_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Fällt beim Vermischen koncentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und $CaCl_2$ als flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen $Ca.C_5H_6O_5 + 1^1/_2H_2O$ ab. — $Ba(C_5H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche Krusten (M.). — $Ba.C_5H_6O_5$. Sprödes Gummi; wird erst bei 200° wasserfrei. — $Zn.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei 200° (M.). — $Pb.C_5H_6O_5 + 3^1/_2H_2O$. Krusten. — $Pb.C_5H_6O_5.PbO + 3H_2O$. Wird aus citramalsaurem Ammoniak durch Bleiessig als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Sehr beständige, mikroskopische Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citrakonsaure Salze (CARIUS, *A.* 126, 204). Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure $C_5H_6Cl_2O_4$ (GOTTLIEB, *A.* 160, 101; vgl. SWARTS, *J.* 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 466). Entsteht, neben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 392). — *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine mäfsig verdünnte Lösung von citrakonsaurem Natrium, bis eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, übergiefst ihn mit konc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockene. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt. Oder: Man trocknet und pulvert das Baryumsalz, übergiefst es mit 90procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das $BaCl_2$ wird abfiltrirt und das Filtrat in mäfsiger Wärme eingedampft (GOTTLIEB).

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 100°; erstarrt glasig. Geht beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf 110—120° in Citraweinsäure $C_5H_8O_5$ über. Daneben tritt Spaltung in CO_2 und Aceton ein. $C_5H_7ClO_5 = 2CO_2 + C_3H_6O + HCl$. Chlorcitramalsaures Baryum giebt beim Kochen mit Wasser citraweinsaures Baryum und $BaCl_2$, neben CO_2 und Aceton. Kocht man Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsaures und oxycitrakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68).

Salze: GOTTLIEB. — $Ba.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über Schwefelsäure oder bei 30—40° $2H_2O$. — $Pb.C_5H_5ClO_5 + 4H_2O$. Scheidet sich aus verdünnten Lösungen (der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker) in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen aus. Verliert leicht $2H_2O$. — $Ag_2.C_5H_5ClO_5$. Kleine Krystalle; scheidet schon bei mäfsiger Wärme Chlorsilber ab.

Hydrochloroxycitrakonsäure $C_5H_7ClO_5$. *Bildung.* Oxycitrakonsäure verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure bei 110—120° (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 443).

Rhombische Tafeln oder Blättchen. Krystallisirt besonders schön aus rauchender Salzsäure. In Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—162°. Zerfällt in höherer Temperatur, zum gröfsten Theile, in HCl, CO, CO_2 und Propionsäure. $C_5H_7ClO_5 = HCl + CO + CO_2 + C_3H_6O_2$. Wird durch Natriumamalgam in Citramalsäure umgewandelt. — Die Salze sind äufserst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre Komponenten — HCl und Oxycitrakonsäure — gespalten wird. Eine mit Baryt übersättigte Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet, schon beim Stehen in der Kälte, Krystalle von oxycitrakonsaurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. Kocht man jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben $BaCl_2$ und oxycitrakonsaurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet.

Hydrobromoxycitrakonsäure $C_5H_7BrO_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (SCHERKS, *A.* 227, 240). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°.

6. **Oxybrenzweinsäure** (α-Methyloxybernsteinsäure) $CH_3.\overset{CH_2.CO_2H}{\dot{C}}(OH).CO_2H$. *Bildung.* Acetessigester wird drei Tage lang mit dem halben Gewichte wasserfreier Blausäure auf 100° erhitzt und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Aether zieht dann Oxybrenzweinsäure aus (DEMARÇAY, *Bl.* 27, 120; MORRIS, *Soc.* 37, 6). I. $CH_3.CO.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_3.C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5$. — II. $CH_3.C(OH)(CN).CO_2.C_2H_5 + 3H_2O + HCl = C_5H_8O_5 + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$. Bei 14tägigem Kochen von Isovaleriansäure mit verdünnter Salpetersäure (BREDT, *B.* 14, 1782; 15, 2318).

Syrup; erstarrt, beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure, zu feinen Nadeln. Schmelzp.: 108° (M.). Sehr zerfliefslich. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 200° wesentlich in Wasser und Citrakonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$; daneben werden Alkohole (Isopropylalkohol?) und Gase (CO, CO_2) gebildet. — Liefert, beim Kochen mit Baryt, CO_2 und Oxyisobuttersäure (? D.). Nach MORRIS zersetzt sich das **neutrale** Baryumsalz nicht beim Kochen mit Wasser.

$Ca.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver; fällt beim Kochen der wässerigen Lösung fast vollständig aus (BREDT). — $Ba.C_5H_6O_5 + 2H_2O$. Glasige, zerfliefsliche Masse (M.). — Eine neutrale Lösung der Säure wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Voluminöser Niederschlag, löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln (M.).

7. α-**Oxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* In der Rübenzuckermelasse (LIPPMANN, *B.* 15, 1156). — *Bildung.* Aus Glutaminsäure (Amidonormalbrenzweinsäure) $NH_2.C_3H_5(CO_2H)_2$ und salpetriger Säure (RITTHAUSEN, *J. pr.* 103, 239). — *Darstellung.* Man versetzt eine verdünnte Lösung von salzsaurer Glutaminsäure mit Kaliumnitrit. Die ausgeschiedene Glutaminsäure bringt man durch Einleiten von salpetriger Säure in Lösung. Man verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 348).

Kleine Krystalle. Schmelzp.: 72—73°. Geht bei 190° in ein Anhydrid über. Wird von HJ bei 120° zu Normalbrenzweinsäure reducirt.

$Mg.C_5H_6O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — $Ca.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol (R.). — $Zn.C_5H_6O_5 + 3H_2O$. Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). — $Ag_2.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Käsiger Niederschlag (R.).

8. β-**Oxyglutarsäure** $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Es ist gegenwärtig nur das **Methylderivat** $CH(OCH_3)(CH_2.CO_2H)_2$ dieser Säure bekannt. Dasselbe entsteht bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit $KMnO_4$ (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 274; *Ж.* 11, 398). $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OCH_3 + O_{10} = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g $KMnO_4$ und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann, koncentrirt das Filtrat und übersättigt es mit H_2SO_4. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt.

Die freie Säure $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$ bildet einen Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. — $Ca.C_6H_8O_5$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Kugelförmige Krystallaggregate. — $Ag_2.\bar{A}$. Kurze, dünne Prismen.

Oxypyroweinsäure $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (SIMPSON, *A.* 133, 74).

Krystalle. Schmilzt bei ungefähr 135°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Etwas löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°.

Diäthylester $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (SIMPSON). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 295—300°.

Ist bei der Bildung von SIMPSON's Oxypyroweinsäure und der β-Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

Säure $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_5 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°.

WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxypyroweinsäure. Vielleicht ist sie Itamalsäure.

9. **Säure** $C_5H_8O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure $C_4H_6Br(CN)O_2$ mit Kali (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. — $Ag_2.C_5H_6O_5$. Flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

4. Säuren $C_6H_{10}O_5$.

1. **Adipomalsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähe Masse, wird allmählich krystallinisch.

$Pb.C_6H_8O_5 + 5H_2O$. Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisirt aus heifser Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme $2H_2O$.

2. **Paradipimalsäure.** *Bildung.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium (WISLICENUS, *A.* 174, 285). $3Na.C_3H_5O_3 = Na.C_3H_3O_2 + Na_2.C_6H_8O_5 + 2H_2O$. Auch beim Behandeln von β-Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 292). — *Darstellung.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt.

Syrup; wird im Vakuum steif und gummiartig. Zerfließt rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasserstoffsäure, im Rohr, zu Paradipinsäure $C_6H_{10}O_4$ reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diakrylate $Me'_2.C_6H_6O_4$ über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen.

$Na_2.C_6H_8O_5 + H_2O$ (im Vakuum). Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, syrupförmig gefällt. Wird mit absolutem Alkohol in Berührung pulverig. Zerfließt an feuchter Luft. Giebt mit $BaCl_2$, $MgSO_4$ und den Salzen schwerer Metalle Niederschläge. — $Ba.C_6H_8O_5$. Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. In Wasser völlig unlöslich. — $Pb.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Cu.C_6H_8O_5 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün.

3. γ-**Oxypropylmalonsäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Anhydrid (Lakton) dieser Säure entsteht beim Verdunsten der Lösung von Allylmalonsäure $C_6H_8O_4$ in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *A.* 216, 53).

Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon bei kurzem Kochen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid über. Bei 200° zerfällt die Säure in CO_2 und γ-Oxyvaleriansäure. — $Ca.C_6H_8O_5$. Feine Blättchen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — Ba.Ā. Feine, verfilzte Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol. — Ag_2.Ā. Feinflockiger Niederschlag.

Anhydrid (Carbovalerolaktonsäure) $C_6H_8O_4 = CH_3.\dot{C}H.CH_2.CH(CO_2H).\dot{C}O$ (O-Brücke zwischen CH und CO). Syrup (HJELT). Löslich in Aether. Einbasische Säure. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, Salze der Oxypropylmalonsäure. — $Ba(C_6H_7O_4)_2$. Blätter. In Wasser und Alkohol löslicher als das Salz der γ-Oxypropylmalonsäure $Ba.C_6H_8O_5$.

4. **Oxyadipinsäure** $CH_3.C(OH)(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Additionsproduktes von HCN an Methylacetessigester $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit Salzsäure (KÖNIG, *B.* 12, 769). — Die freie Säure geht schon beim Stehen über Schwefelsäure, zum Theil, in Anhydrid über. — Na_2.Ā. — Ag_2.Ā.

5. α-**Methyloxyglutarsäure** $\frac{CO_2H}{CH_3}>C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 24stündigem Kochen des Anhydrids (der Oxyisocapronsäure) $(CH_3)_2.\overline{C.CH_2.CH_2.CO}$ (O-Brücke) mit (9 Thln.) verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (BREDT, *A.* 208, 62). Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit $CaCO_3$ neutralisirt und das Calciumsalz, aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Das Anhydrid entsteht auch bei vierzehntägigem Kochen von Isocapronsäure mit der verdünnten Salpetersäure (BREDT, *B.* 14, 1781).

Die freie Säure existirt nicht; aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_6H_8O_5 + 7H_2O$. Büschel von Nadeln (aus heißem Wasser). Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — Ag_2.Ā. Sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

Anhydrid $C_6H_8O_4 = \frac{CO_2H}{CH_3}>\overline{C.C_2H_4.CO}$ (O-Brücke). Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68 bis 70°. Sehr zerfließlich. Geht sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser und $CaCO_3$, in α-Methyloxyglutarsäure über. Wird von kochender, rauchender Salpetersäure nicht angegriffen (BREDT, *B.* 14, 1780). — $Ag.C_6H_7O_4$. Wird durch Versetzen des Anhydrids mit Ag_2CO_3 und Waschen des erhaltenen Salzes mit Aether erhalten. Leicht löslich in Wasser.

6. β-**Methyloxyglutarsäure** $CH_3.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methyldiallylcarbinol mit $KMnO_4$ (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276; *Ж.* 11, 388). $C_8H_{14}O + O_{10} = C_6H_{10}O_5 + 2CO_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methyldiallylcarbinol in eine (vierprocentige) Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation und säuert mit H_2SO_4 an. Die

freien Säuren werden in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben Oxalsäure und eine andere krystallisirte Säure (Bernsteinsäure?) ungelöst, während Methyloxyglutarsäure in Lösung geht.

Syrup. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze sind meist amorph.

$Ca.C_6H_8O_5$ (bei 110°). Amorph, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Verhält sich ganz wie das Calciumsalz. — $Cu.\bar{A} + Cu(OH)_2 + H_2O$. Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes, in kleinen Blättchen ab. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich gröfstentheils beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten krystallinisch aus.

7. **Säure** $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 3 Thln. CaO (PINNER, *B.* 16, 1730). Der erhaltene Rückstand wird mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser angerührt, die filtrirte Lösung mit CO_2 behandelt und das erhaltene Kalksalz, aus koncentrirter wässeriger Lösung, durch Alkohol gefällt.

Zerfliefsliches Gummi. — $K_2.C_6H_8O_5$. Krystallinische, sehr hygroskopische Masse. — $Ca.C_6H_8O_5$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als harzig-flockiger Niederschlag erhalten. — $Cu.C_6H_8O_5 + 1^1/_2 Cu(OH)_2$. Grüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kalksalzes mit Kupferacetat, in der Hitze. Leicht löslich in Essigsäure.

5. Säuren $C_7H_{12}O_5$.

1. **Isobutyltartronsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Verseifen von Isobutylchlormalonsäureester durch Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 209, 237). $C_4H_9.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_9.C(OH)(CO_2H)_2 + 2C_2H_6O + HCl$.

Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 110–114°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 180° in CO_2 und Isobutylglykolsäure $C_6H_{12}O_3$. — Das Ammoniaksalz giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Fällungen.

2. **Säure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Das Anhydrid entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allylbernsteinsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *B.* 16, 334). Es entsteht auch beim Schmelzen des Anhydrids $C_8H_{10}O_6$ der Säure $C_8H_{12}O_7$ (HJELT, *B.* 16, 1259). $C_3H_6.C(CO_2H).CH_2$ (O—CO, CO_2H) $= CO_2 + C_7H_{10}O_4$. — $Ba.C_7H_{10}O_5$. Amorph; unlöslich in Alkohol.

Anhydrid (Carbocaprolaktonsäure) $C_7H_{10}O_4 = C_3H_6.CH.CH_2.CO_2H$ (O—CO). Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 68–69°. Siedet fast unzersetzt bei 260°. Schwer löslich in Aether. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — $Ba(C_7H_9O_4)_2$.

3. **Diaterebinsäure** $(CH_3)_2.C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur Salze und Ester derselben. Beim Ansäuern der Salze fällt sofort das Anhydrid aus. Dieses Anhydrid $C_7H_{10}O_4$ entsteht auch bei der Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure (BROMEIS, *A.* 37, 297; RABOURDIN, *A.* 52, 391; CAILLOT, *A. ch.* [3] 21, 27). Die zweibasische Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$ wandelt sich, bei einigem Stehen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure, glatt in Terebinsäure um (GEISLER, *A.* 208, 54). Beim Behandeln von Terebilensäure $C_7H_8O_4$ mit Natriumamalgam (FROST, *A.* 226, 370).

Salze: s. Salze des Anhydrides und Terebinsäureäthylester.

Diäthylester $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz $C_7H_{10}O_5.Ag_2$, Aethyljodid und Aether (SVANBERG, EKMAN). — Dicke Flüssigkeit. Acetylchlorid wirkt darauf heftig ein und erzeugt **Acetyldiaterebinsäureester** $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_9(C_2H_3O)O_5(C_2H_5)_2$, eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich rasch in Terebinsäure und Essigäther zersetzt (MIELCK, *A.* 180, 69).

Anhydrid (Terebinsäure) $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CH_2$ (O——CO). *Bildung.* Siehe Diaterebinsäure. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte von 30 l Inhalt (ERDMANN, *A.* 228, 179) am Kühler 1000—1125 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18 bis 1,16) auf nahezu 100° und lässt tropfenweise 125 g Terpentinöl zufliefsen. Ist die Hälfte des Oels eingetragen, so befördert man durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion. Treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so giefst man den Retorteninhalt in ein Gefäfs, lässt auf 40° erkalten und giefst vom Harze ab (MIELCK, *A.* 180, 47). Die Flüssigkeit wird in Schalen auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser noch heifs in geräumige Kolben gebracht. Man oxydirt nun zunächst mit gewöhnlicher koncentrirter Salpetersäure und dann unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, bis die Lösung keine Oxalsäure mehr enthält. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, von der

ausgeschiedenen Terephtalsäure abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Terebinsäure reinigt man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser (BREDT, *A.* 208, 37). — Krystallisirt aus Alkohol in grofsen, monoklinen Krystallen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem. Schmilzt bei 174° (M.), fängt aber schon bei 100° an sich zu verflüchtigen. Zerfällt bei der Destillation oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° glatt in CO_2 und Brenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. Auch bei der trocknen Destillation entsteht Brenzterebinsäure und daneben das Anhydrid der γ-Oxyisocapronsäure $C_6H_{12}O_3$, sowie eine kleine Menge Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$. Je rascher die Destillation erfolgt, um so mehr bildet sich Brenzterebinsäure und um so weniger Oxyisocapronsäureanhydrid (GEISLER, *A.* 208, 37). Auch beim Kochen mit Schwefelsäure (2 Thle. H_2SO_4, 7 Thle. H_2O) wird Oxyisocapronsäureanhydrid gebildet. Einbasische Säure, giebt aber beim Behandeln mit starken Basen Salze der zweibasischen Diaterebinsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 17° werden CO_2 und Isobutylessigsäure $C_6H_{12}O_2$ gebildet; Letztere offenbar durch Reduktion zuvor gebildeter Brenzterebinsäure. Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Durch Kaliumhypermanganat oder beim Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure gebildet (WILLIAMS, *B.* 6, 1097). Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 77). Rauchende Salpetersäure wirkt nicht ein. Natriumamalgam oder (1 Mol.) Natriumalkoholat wandelt den Terebinsäureäthylester in Terakonsäureester um. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirtem Barytwasser auf 150—170° in Aceton und Bernsteinsäure (FROST, *A.* 226, 374). $C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_3H_6O + C_4H_6O_4$.

$Ba(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Amorph (WILLIAMS; SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 650). Kocht man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den freien Baryt durch Kohlensäure, so wird durch Alkohol krystallinisches diaterebinsaures Baryum $Ba.C_7H_{10}O_5 + 3H_2O$ gefällt. — $Ag.C_7H_9O_4$. Krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Wird durch Sättigen der Säure mit Ag_2CO_3 oder Ag_2O erhalten. Aus der Mutterlauge erhielt WILLIAMS ein krystallisirtes Salz $Ag.C_7H_9O_4 + C_7H_{12}O_5$ (bei 110°). — $Ag_2.C_7H_{10}O_5$ entsteht als krystallinischer Niederschlag aus diaterebinsaurem Baryum und $AgNO_3$. — Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich (RABOURDIN).

Terebinsäureäthylester $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Terebinsäure, Alkohol und HCl (ROSER, *A.* 220, 255). — Flüssig. Siedep.: 273—275° (i. D.). Spec. Gew. = 1,111 bei 16°. Löst sich langsam in verdünnter Natronlauge unter Bildung des Diaterebinsäuresalzes $C_7H_{10}O_5(C_2H_5).Na$. Liefert mit Natrium oder (1 Mol.) Natriumalkoholat das Natriumsalz des Terakonsäureesters $C_7H_8O_4(C_2H_5).Na$.

Chlorterebinsäuren $C_7H_9ClO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Terebinsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein öliges Chlorid $C_7H_8ClO_3.Cl$ (= $C_7H_{10}O_4 + 2PCl_5 - POCl_3 - 2HCl - PCl_3$), das beim Kochen mit Wasser zwei isomere Chlorterebinsäuren liefert. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst die α-Säure (ROSER, *A.* 220, 259; vgl. WILLIAMS).

1. α-Säure $(CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CHCl$. Gefiederte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt
O————CO
unter Zersetzung bei 191° (R.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure zurück verwandelt. Zerfällt oberhalb 190° in HCl und Terebilensäure $C_7H_8O_4$. Scheidet beim Kochen mit Natriumalkoholat Terebilensäure und beim Kochen mit Soda Oxyterebinsäure $C_7H_{10}O_5$ aus. Nach WILLIAMS soll beim Kochen mit Baryt chlordiaterebinsaures Baryum $Ba.C_7H_9ClO_5 + H_2O$ entstehen (?). — $Ca(C_7H_8ClO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (W.). — $Ag.\bar{A}$. Leicht lösliche Nadeln (R.).

2. β-Säure $(CH_3)_2.C.CCl(CO_2H).CH_2$. Findet sich in der Mutterlauge von der Dar-
O————CO
stellung der α-Säure (ROSER). Entsteht in gröfserer Menge beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührte, Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$ (FROST, *A.* 226, 368). — Wasserklare, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168° (FROST). In Wasser leichter löslich als die α-Säure. Zerfällt beim Abdampfen mit Wasser leicht in HCl und Terebilensäure.

β-Bromterebinsäure $C_7H_9BrO_4 = (CH_3)_2.C.CBr(CO_2H).CH_2$. *Bildung.* Beim Ein-
O————CO
tragen von (1 Mol.) Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. (1 Mol.) Terakonsäure $C_7H_{10}O_4$ und 2 Thln. Wasser (FROST, *A.* 226, 366). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung bei 151°. Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr schwer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Abdampfen mit Wasser, in HBr und Terebilensäure. Wird von Natriumamalgam leicht in Terebinsäure umgewandelt.

6. Säuren $C_8H_{14}O_5$.

1. **Dibutyllaktinsäure** $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Methakrylsäure, Aethoxylisobuttersäure und viel Oxyisobuttersäure, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit alkoholischen Alkalien (BALBIANO, *J.* 1878, 704). $2C_4H_7ClO_2 + H_2O = C_8H_{14}O_5 + 2HCl$. — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Kochende Kalilauge, nascirender Wasserstoff und warme koncentrirte Salpetersäure sind ohne Wirkung (BALBIANO, TESTA, *J.* 1880, 789).

$Na_2.C_8H_{12}O_5$. Glasig, zerfliefslich. — $Pb.C_8H_{12}O_5$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weifser Niederschlag.

2. **Oxykorksäure** (Suberomalsäure) $OH.CO.C_5H_{10}.CH(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Bromkorksäure mit Natronlauge (HELL, REMPEL, *B.* 18, 817; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 252). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an NH_3 gebunden, mit $ZnSO_4$ gefällt und der Niederschlag mit mäfsig koncentrirter Schwefelsäure zerlegt. — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Geht bei längerem Erhitzen auf 110—120° in das Anhydrid $C_8H_{12}O_3$ über. Zerfällt bei 190—200° in CO_2, H_2O u. s. w. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt zu Oxalsäure und Adipinsäure.

Salze: HELL, REMPEL. — $Mg.C_8H_{12}O_5 + H_2O$. Krystallpulver. — $Zn.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Fällt bei Siedehitze in dunkelgrünen, sehr feinen Blättchen aus. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_6H_{11}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxykorksäure, beim Kochen von Bromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 816). Man trennt beide Säuren durch Neutralisiren mit $ZnCO_3$. Das Salz der Aethyläthersäure ist bedeutend löslicher als jenes der Oxykorksäure. — Syrup, der bei — 40° flüssig bleibt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich gegen 130° unter Abgabe von CO_2 und Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Gummi, das beim Stehen über H_2SO_4 in ein feines Krystallpulver zerfällt. — $Zn.\bar{A}$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; wird beim Erwärmen pflasterartig und in der Kälte krystallinisch. Etwas löslich in Wasser, leicht in Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Schlammiger Niederschlag.

3. **Oxyisokorksäure.** *Bildung.* Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit Silber erhielten HELL und MÜHLHÄUSER (*B.* 13, 477) die Ester zweier isomerer (α und β) Isokorksäuren. Als sie diese Ester durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure verseiften und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxyisokorksäure. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 160° in β-Isokorksäure über.

$Ag_2.C_8H_{12}O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

4. **Säure** $C_8H_{14}O_5$. Die Mesitylsäure $(CH_3)_2.C\begin{cases}CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ CO\,.\,NH\end{cases}$ ist als die Imidsäure einer Säure $C_8H_{14}O_5$ aufzufassen.

5. **Diaterpenylsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid (Terpenylsäure) zerfällt. Dieses Anhydrid entsteht bei der Oxydation von Terpin (Terpentinölhydrat) $C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$, Terpentinöl (HEMPEL, *A.* 180, 77), der Terpene aus Citronenöl (Siedep.: 175°), Kümmelöl (Siedep.: 176°), Petersilienöl (Siedep.: 158°) oder Spiköl (Siedep.: 158°) (SAUER, GRÜNLING, *A.* 208, 74) mit Chromsäuregemisch.

Salze: s. Salze des Anhydrids.

Diäthylester $C_{12}H_{22}O_5 = C_8H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ und C_2H_5J (KRAFFT, FITTIG).). — Fest.

Anhydrid (Terpenylsäure) $C_8H_{12}O_4$. *Darstellung.* 1 Thl. Terpentinöl, 8 Thle. $K_2Cr_2O_7$ und 12 Thle. H_2SO_4, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, werden längere Zeit am Rückflufskühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit einige Zeit in einer offenen Schale gekocht, um Essigsäure zu entfernen, und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, erhitzt den Rückstand längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade, bis alle Essigsäure entfernt ist. Dann löst man in wenig Wasser und lässt an der Luft stehen. Die auskrystallisirte Säure behandelt man wiederholt mit Aether bis etwa zwei Drittel derselben in Lösung gegangen sind. Dadurch bleibt die meiste Terebinsäure ungelöst; die in Lösung befindliche Terpenylsäure befreit man durch Umkrystallisiren aus Wasser von beigemengter, schwer löslicher, Terebinsäure (KRAFFT, FITTIG, *A.* 208, 72).

Blätter oder grofse trikline Krystalle, die im Exsiccator verwittern. Schmilzt völlig wasserfrei bei 90°; sublimirt bei 130—140°. Zerfällt beim Destilliren gröfstentheils in

CO_2, Terakrylsäure $C_7H_{12}O_2$ und ein indifferentes Oel $C_{13}H_{20}O_2$ (?), das bei 195—196° siedet, sich in Wasser löst und beim Kochen mit Baryt zersetzt wird (FITTIG, KRAFFT; vgl. AMTHOR, *J.* 1881, 760). Löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und sehr leicht in heifsem. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu CO_2 und Essigsäure oxydirt. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Verhält sich gegen Carbonate wie eine einbasische Säure; beim Kochen mit Alkalien oder Erden nimmt aber die Säure 1 Mol. Wasser auf und liefert Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure.

Die Salze $Me'.C_8H_{11}O_4$ sind meist in Wasser leicht löslich (HEMPEL). — $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$. Amorphes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Geht beim Kochen mit Baryt in diaterpenylsaures Baryum $Ba.C_8H_{12}O_5 + H_2O$ über, das aus der kaltgesättigten Lösung, beim Erhitzen, in Nädelchen ausfällt. Beim Krystallisiren im Exsiccator scheidet es sich in glasglänzenden Prismen aus (F., K.). Sehr schwer löslich in Wasser. Hält $1\frac{1}{2} H_2O$ (AMTHOR, *J.* 1881, 760). — $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + xH_2O$. Grüne (monokline?) Krystalle. — $Ag.C_8H_{11}O_4$. Krystallinische Masse. In kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heifsem. — Diaterpenylsaures Silber $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ wird aus dem Baryumsalz $Ba_2.C_8H_{12}O_5$ als käsiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser sehr schwer löst (F., K.).

Aethylester $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_8H_{11}O_4$ und Aethyljodid bei 100° (HEMPEL, *A.* 189, 83). — Kleine monokline (FOCK, *J.* 1883, 111) Krystalle. Schmelzp.: 36—38°. Siedet unzersetzt bei 300°. Acetylchlorid ist ohne Wirkung darauf.

7. Hexitamalsäure $C_{11}H_{20}O_5 = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{11}H_{18}O_4$ dieser Säure entsteht bei 20stündigem Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Oenanthol, Natriumacetat und Natriumsuccinat (SCHNEEGANS, *A.* 227, 85). $C_7H_{14}O + C_4H_6O_4 = C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und schüttelt das ausgeschiedene Oel mit Sodalösung. Die Sodalösung wird angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Anhydrid $C_{11}H_{18}O_4$ aus Wasser umkrystallisirt. Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Säure über. — $Ca.C_{11}H_{18}O_5$ (bei 100°). In heifsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. — $Ba.\bar{A}$ (bei 130°). In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag; unlöslich in heifsem Wasser.

Anhydrid (Hexylparakonsäure) $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{13}.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$ (O——CO). Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89° (SCHNEEGANS). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Decylensäure $C_{10}H_{18}O_2$ und eine kleine Menge des Anhydrids der Oxydecylsäure $C_{10}H_{20}O_3$. — Einbasische Säure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Sehr beständiger, flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Nädelchen.

8. Isocaprolaktoïdsäure $C_{12}H_{22}O_5$ (?) $= (CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH_2.C(OH):C(CO_2H).CH_2.C(CH_3)_2.OH$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ dieser Säure entsteht beim Kochen von γ-Oxyisocapronsäureanhydrid mit Natriumalkoholat (H. ERDMANN, *A.* 228, 189). $2(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.CO$ (O) $= C_{12}H_{18}O_3 + H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. — Die freie Säure $C_{12}H_{22}O_5$ scheint nicht zu existiren. Kocht man das Anhydrid $C_{12}H_{18}O_3$ mit Barytwasser und zerlegt die Lösung bei 0° durch HCl, so scheidet sich ein Krystallpulver $C_{12}H_{10}O_4 + \frac{1}{2} H_2O$ ab, das bei 79° schmilzt, nach dem Trocknen im Exsiccator aber bei 109° schmilzt. Dieses Pulver löst sich in Soda und in heifsem Wasser. Wandelt sich beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser theilweise in γ-Oxyisocapronsäureanhydrid um. — $Ag.C_{12}H_{19}O_4$. Wird durch Fällen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$ als flockiger, schwer löslicher Niederschlag erhalten.

Anhydrid (Isocaprolaktoïd) $C_{12}H_{18}O_3$. *Darstellung.* Siehe Pseudobrenzterebinsäure $C_6H_{10}O_2$. Die erhaltene ätherische Lösung wird verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser gewaschen und dann aus stark verdünntem, heifsem Aceton umkrystallisirt (ERDMANN, *A.* 228, 189). — Stark glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Destillirt nicht unzersetzt. Nimmt direkt kein Brom auf. Geht beim Kochen mit Barytwasser in die Säure über.

9. Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_5 + H_2O$. *Vorkommen.* Im Lärchenschwamm (Polyporus officinalis *Fr.*, Boletus laricis *Jacq.*, Agaricus albus) (JAHNS, *Arch. d. Pharmac.* [1883] 221, 260; vgl. SCHOONBRODT, *J.* 1864, 613; FLEURY, *Z.* 1870, 352; MASING, *J.* 1875, 861). — *Darstellung.* Man kocht zerkleinerten Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von

90% aus, filtrirt heiſs und destillirt die alkoholischen Lösungen, bis die rückständige Flüssigkeit so viel wägt wie der angewandte Lärchenschwamm. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird, nach dem Erkalten, abgepresst und mit 10 Thln. Alkohol (von 60%) aufgekocht und heiſs filtrirt. Man verdunstet das alkoholische Filtrat und krystallisirt den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol um, bis er sich klar in kaltem Ammoniak löst. Dann löst man ihn in siedendem Weingeist (von 30%) und filtrirt die auskrystallisirte Säure ab, sobald die Temperatur auf 50° gefallen ist (JAHNS).

Silberglänzende, vierseitige Blättchen (aus Alkohol von 30%); Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 138–139° (J.). Löst sich bei 15° in 126 Thln. Alkohol (von 90%). Leicht löslich in warmem Eisessig, weniger in $CHCl_3$ und Aether, kaum löslich in Benzol. Quillt beim Kochen mit Wasser erst gallertartig auf, löst sich dann und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Wird bei 100° wasserfrei; verliert bei 130° noch $\frac{1}{2}H_2O$, unter theilweiser Anhydridbildung. Liefert bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure Bernsteinsäure und Buttersäure (?).

Salze: JAHNS. — Die Salze bilden meist amorphe, unlösliche Niederschläge. Auch die sauren Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser. Die neutralen Salze verlieren oberhalb 120° $1H_2O$ und gehen in Salze $Me_2.C_{16}H_{26}O_4$ über. — $NH_4.C_{16}H_{29}O_5$. Das neutrale Ammoniaksalz ist terpentinartig und giebt an Alkohol $1NH_3$ ab. Das hierbei sich ausscheidende saure Salz bildet vierseitige Tafeln. — $Na_2.C_{16}H_{26}O_4$ (bei 120°). Terpentinartig; erstarrt allmählich strahlig-krystallinisch. — $K_2.C_{16}H_{28}O_5$. Amorphe Flocken erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — $Ba.C_{16}H_{28}O_5$. Amorpher Niederschlag. Fällt man eine heiſse alkoholische Lösung der Säure mit Baryumacetat, so fällt das Salz $Ba.C_{16}H_{26}O_4$ aus. — $Ag_2.C_{16}H_{28}O_5$ (bei 90°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. Trocknet gummiartig ein. — Versetzt man eine heiſse, alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt das Salz $Ag_2.C_{16}H_{26}O_4$ undeutlich krystallinisch nieder.

10. Dioxyricinolsäure (Trioxyölsäure) $C_{18}H_{34}O_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ricinolsäure (oder Ricinusöl) mit Vitriolöl (LIECHTI, SUIDA, *B.* 16, 2455). $C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_5 + 2SO_2 + 2H_2O$. — Schmelzp.: 64°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol.

Dioxyricinolsäureglycerinsulfat $C_{42}H_{78}SO_{16} = OH.C_3H_5(C_{18}H_{33}O_5).SO_4.C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ricinusöl (LIECHTI, SUIDA). — Flüssig. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether, CS_2 und Benzol. Giebt mit Metallacetaten amorphe Fällungen. Wird durch kochende Alkalien gespalten in Dioxyricinolsäure, H_2SO_4 und Glycerin.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Unter den Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ finden sich dreiatomig-zweibasische, zweiatomig-zweibasische und einbasische Säuren. Besonders leicht entstehen die zweiatomig-zweibasischen Ketonsäuren. Man erhält die Ester dieser Säuren durch Behandeln der Natriumsalze der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ mit den Estern der halogensubstituirten Fettsäuren. $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Verseifen durch sehr koncentrirte Kalilauge zerfallen die Ester in eine Säure $C_nH_{2n}O_2$ und eine Säure $C_nH_{2n-2}O_4$. $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_5H_6O_4 + 2C_2H_6O$. Mit verdünntem Barytwasser, oder besser mit Salzsäure, tritt Spaltung in CO_2 und eine Ketonsäure $C_nH_{2n-2}O_3$ ein. $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_3O.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5(OH)$.

1. Säuren $C_5H_6O_5$.

1. **Oxyitakonsäure** $OH.CH:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Akonsäure $C_5H_4O_4$ mit überschüssigem Baryt, neben CO_2, Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, *A.* 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Fällen mit Barytwasser. — Chloritamalsäure $C_5H_7ClO_5$ zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in $BaCl_2$ und oxyitakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450).

Oelig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Bernsteinsäure. — $Ba.C_5H_4O_5$ (bei 160°). Flockiger Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_5H_4O_5$. Flocken.

2. **Oxycitrakonsäure** $C_5H_6O_5 + H_2O = CH_3.\overline{C(CO_2H).CH}.CO_2H + H_2O$ (?) (O-Brücke). *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68). Beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430). — *Darstellung.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, so lange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus.

Monokline, große Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird bei 120—130° weich, dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Zerfällt beim Kochen mit Wasser hauptsächlich in CO_2 und Propionaldehyd (SCHERKS, *A.* 227, 238), daneben entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100—110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in citraweinsaure Salze über, unter gleichzeitiger Bildung von Carbonaten.

$NH_4.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $(NH_4)_2.C_5H_4O_5$. Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln. — $K.C_5H_5O_5$. Mikroskopische Prismen. — $Sr.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Feine Nadeln. — $Ba.C_5H_4O_5 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. — $Pb.C_5H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, $PbCO_3$ und citraweinsaures Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. — Neutrale Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid einen röthlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt, unter Bildung von CO_2 und Eisenoxydulsalz.

3. **Oxyparakonsäure.** *Bildung.* Neutrales chloritamalsaures Calcium zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in $CaCl_2$, itaweinsaures und oxyparakonsaures Calcium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entzieht demselben durch kochendes Wasser das oxyparakonsaure Salz. — Dickflüssig. Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. Das Calciumsalz geht, beim Kochen mit Aetzkalk, in itaweinsaures Salz über. $Ca(C_5H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_5H_6O_6$. — Einbasische Säure.

$Ca(C_5H_5O_5)_2 + 2H_2O$. Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

4. **Acetylmalonsäure** $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Acetylmalonsäurediäthylester $C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Natriumacetessigsäureäthylester (EHRLICH, *B.* 7, 892). — Der **Diäthylester** ist flüssig. Siedep.: 238—240°. Spec. Gew. = 1,080 bei 23°. Zerfällt beim Verseifen durch Natronlauge in Weingeist, CO_2, Aceton und Essigsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 36). $C_2H_3O.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 2KHO = C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ und $C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5(OH) + CO(CH_3)_2$.

5. **Acetondicarbonsäure** $CO(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Vitriolöl, auf dem Wasserbade, bis CO_2 zu entweichen anfängt (PECHMANN, *B.* 17, 2543). $C_6H_8O_7 = C_5H_6O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus.

Krystalle (aus Essigäther). Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Aceton; dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Säuren und Alkalien. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

2. Säuren $C_6H_8O_5$.

1. **Oxyhydromukonsäure.** *Bildung.* Bromhydromukonsäure $C_6H_7BrO_4$ wird, beim Behandeln mit Silberoxyd, sofort in Oxyhydromukonsäure übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 265).

Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt noch nicht bei 220°. Eine neutrale Lösung der Säure giebt nur mit Blei- oder Silbersalzen eine Fällung. — $Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt.

2. **Hydrokomensäure** (?). *Bildung.* Aus Komensäure $C_6H_4O_5$ oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 195).

Syrup; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in zerfließlichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

$Ag_2.C_6H_6O_5$. Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

3. **Terechrysinsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (CAILLOT, *A.* 64, 376). — *Darstellung.* Man vermischt Terpentinöl mit einem grofsen Ueberschuss von Salpetersäure (gleiche Vol. koncentrirte Säure und Wasser) und kocht, bis keine rothen Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebenzinsäure ausfallen. Die hiervon abgegossene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und Terebenzinsäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag ist terechrysinsaures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol Terebenzinsäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure.

Orangeroth, unkrystallinisch. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind gelb oder orangeroth, in Wasser gröfstentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief orangerothe, klebrige Flüssigkeit. — $Pb.C_6H_6O_5$. Mikroskopische Krystalle.

4. **Acetylbernsteinsäurediäthylester** $C_{10}H_{16}O_5 = \begin{matrix} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf Natriumacetessigsäureäthylester (CONRAD, *A.* 188, 218). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 = NaCl + C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$.

Flüssig. Siedep.: 254—256° (C; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 35). Spec. Gew. = 1,079 bei 21°/17,5°. Siedep.: 239—240° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,08809 bei 15°; = 1,08049 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 517). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Zerfällt durch starke alkoholische Kalilösung in Alkohol, Essigsäure und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Alkohol, CO_2 und β-Acetopropionsäure ein, neben wenig Essigsäure und Bernsteinsäure. $C_6H_6O_5.(C_2H_5)_2 + 2H_2O = 2C_2H_5.OH + C_2H_3O.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$.

5. **Pyroisomalsäure** s. S. 644.

3. Säuren $C_7H_{10}O_5$.

1. **Hydrofuronsäure.** *Bildung.* Aus Furonsäure $C_7H_8O_5$ und Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° (B., *B.* 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. In heifsem Wasser nicht unbedeutend löslich.

2. **Acetylglutarsäurediäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = C_2H_3O.CH\left\langle\begin{matrix} CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester u. β-Jodpropionsäureäthylester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 128). — Siedep.: 271—272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 15,5°/17,5°. Zerfällt durch koncentrirtes alkoholisches Kali in Essigsäure und Glutarsäure $C_5H_8O_4$ und beim Kochen mit HCl in CO_2 und γ-Acetobuttersäure $C_6H_{10}O_3$.

3. **α-Methylacetbernsteinsäurediäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\rangle C\Big\langle\begin{matrix} CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Acetbernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (KRESSNER, *A.* 192, 135). — Siedep.: 263° (K.; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 36); spec. Gew. = 1,067. Zerfällt mit koncentrirtem, alkoholischem Kali in (Alkohol), Essigsäure und Brenzweinsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in CO_2 und β-Acetobuttersäure (BISCHOFF, *A.* 206, 331).

4. **β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester** $C_{11}H_{18}O_5 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigsäureäthylester und α-Brompropionsäureäthylester (CONRAD, *A.* 188, 226). — *Darstellung.* Die Lösung von 12 g Natrium in 140 g absolutem Alkohol wird mit 72 g Acetessigester und dann, in gröfseren Portionen, mit 100 g α-Brompropionsäureester versetzt. Den gebildeten Ester destillirt man im luftverdünnten Raume (BISCHOFF, *A.* 206, 320). — Flüssig. Siedep.: 257—259° (C.); 225—228° bei 165 mm (B.); 262—263° (GOTTSTEIN, *A.* 216, 31). Spec. Gew. = 1,061 bei 27°/17,5° (HARDTMUTH, *A.* 192, 242). Wird von koncentrirter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure, CO_2 und β-Acetoisobuttersäure zerlegt (C.); mit achtprocentigem Barytwasser, oder mit Salzsäure entstehen nur CO_2 und β-Acetoisobuttersäure (B.).

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 3H_2O = 2C_2H_6O + C_2H_3O.OH + \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}.$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = 2C_2H_6O + \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ C_2H_3O.\dot{C}H_2 \end{matrix} + CO_2.$$

5. **Säure** $C_7H_{10}O_5$. *Bildung.* Aus Dibrompimelinsäure $C_7H_{10}Br_2O_4$ (dargestellt durch Erhitzen von Pimelinsäure mit Brom auf 120—130°) und Ag_2O (BAUER, *M.* 4, 348). — Krystallinisch.

6. **Diaterebilensäure** $(CH_3)_2.C(OH).C(CO_2H):CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$ über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen dieser Säure mit wenig Wasser auf 140° (ROSER, *A.* 220, 261). β-Chlor- oder β-Bromterebinsäure zerfallen, schon beim Abdampfen mit Wasser, in HCl, resp. HBr und das Anhydrid der Diaterebilensäure (FROST, A. 226, 370).

Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Kochen des Anhydrides mit Kali entsteht das Salz. $K_2.C_7H_8O_5$, das aber, schon beim Erwärmen mit Wasser, in Kali und das Salz $K.C_7H_7O_4$ zerfällt.

Anhydrid (Terebilensäure) $C_7H_8O_4 = (CH_3)_2.\dot{C}.C(CO_2H):\dot{C}H$ (O—CO). Krystallisirt aus Wasser oder Aether in Prismen, die bei 168° schmelzen. Aus Alkohol oder koncentrirter Bromwasserstoffsäure werden glänzende, durchsichtige, trimetrische Krystalle erhalten, die bei 162—163° schmelzen (FROST). Sublimirbar. Zersetzt sich bei der Destillation nur zum geringen Theil unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Anhydrides $C_6H_8O_2$. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, fast unlöslich in CS_2. Verbindet sich weder mit Brom noch mit HBr. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure umgewandelt. Wird durch Kochen mit Kalilauge, aber nicht mit Kalk, in Diaterebilensäure übergeführt.

$Ca(C_7H_7O_4)_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (ROSER). — $Ag.\bar{A}$. Sehr beständige Prismen.

Chlorterebilensäure $C_7H_7ClO_4 = (CH_3)_2.\dot{C}.C(CO_2H):\dot{C}Cl$ (O——CO) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$ mit PCl_5 auf 130—140° (ROSER, *A.* 220, 265). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 200—203°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Sehr beständig; wird durch Kochen mit Wasser und Ag_2O kaum verändert. — $Ca(C_7H_6ClO_4)_2 + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln.

7. **Oxyterebinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von α-Chlorterebinsäure $C_7H_9ClO_4$ mit Wasser und Soda (oder $CaCO_3$) (ROSER, *A.* 220, 263).

Langsam krystallisirender Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einbasische Säure. — $Ca(C_7H_9O_5)_2$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

8. **Hydrochelidonsäure** $\begin{matrix}CO_2H.CH.CH_2\\ \dot{O}—\dot{C}H.C_2H_4.CO_2H\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei 30stündigem Erhitzen von Chelidonsäure $C_7H_4O_6$ mit Zinkspänen und verdünnter Essigsäure (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 353). Man fällt die filtrirte Lösung mit H_2S und verdunstet die Lösung der freien Säure zur Trockne. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisirt und die freie Säure in Wasser gelöst, mit Zink digerirt (aber nicht bis zu völliger Neutralisation) und dann die Lösung mit H_2S behandelt.

Blättchen. Schmelzp.: 142°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Alkohol, wenig in Aether, sehr schwer in Benzol. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Oxalsäure und Bernsteinsäure. Wird von HJ zu α-Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ reducirt. — $Ca.C_7H_8O_5 + H_2O$. Krusten. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Zn.C_7H_8O_5 + 2H_2O$. Kleine, glänzende, monokline Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100°, aber nicht über H_2SO_4. — $Ag_2.C_7H_8O_5$. Flockig-gelatinöser Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

9. **Shikiminsäure** $C_7H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Früchten von Illicium religiosum Sieb. (EYKMAN, *R.* 4, 49). — *Darstellung.* Man kocht die Früchte mit Wasser aus, verdunstet den wässerigen Auszug und versetzt den Rückstand mit Alkohol. Man filtrirt vom gebildeten Niederschlage ab, verdunstet das Filtrat, behandelt den Rückstand mit wenig Alkohol und giebt das fünf- bis sechsfache Vol. Aether hinzu. Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Krystallpulver. Schmelzp.: 178—180°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in Aether und fast gar nicht in $CHCl_3$. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -200°$. — Starke Säure. Die Salze krystallisiren schwer und sind meist äusserst löslich in Wasser.

4. Säuren $C_8H_{12}O_5$.

1. **α-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = \begin{matrix}CH_2.CO_2.C_2H_5\\ C_2H_3O.\dot{C}(C_2H_5).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$.

Bildung. Durch successives Behandeln von Acetbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und mit Aethyljodid (HUGGENBERG, *A.* 192, 146).

Siedet unter geringer Zersetzung bei 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali in Aethylbernsteinsäure $C_6H_8O_4$, Essigsäure und Alkohol.

2. **β-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = \frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und α-Brombuttersäureester (CLOWES, *B.* 8, 1208). — *Darstellung.* In die Lösung von 12 g Natrium in 120 g absoluten Alkohols giebt man, nach dem Erkalten, 68 g Acetessigsäure-Aethylester und dann allmählich 102 g α-Brombuttersäureäthylester. Man digerirt, bis das Gemenge neutral reagirt, und destillirt dann. Das Destillat wird bei 60—80 mm Druck fraktionnirt (THORNE, *Soc.* 39, 337).

Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,064 bei 16°/17,5° (TH.). Spaltet sich bei der Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktonsäureester $C_8H_9O_4.C_2H_5$. Unlöslich in Wasser. Wird von starker Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Aethylbernsteinsäure zerlegt, während eine schwächere Lauge (oder alkoholisches Kali) Spaltung in Alkohol, CO_2 und α-Aethyl-β-Acetopropionsäure bewirkt.

$$\text{I. } \frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 3KHO = \frac{C_2H_5.CH.CO_2K}{\dot{C}H_2.CO_2K} + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O.$$

$$\text{II. } \frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + 3KOH = C_2H_3O.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2K + K_2CO_3 + 2C_2H_6O.$$

Ketolaktonsäure $C_8H_{10}O_4$ (S. 635) geht, mit überschüssigem Baryt in Berührung, in eine **Säure** $C_8H_{12}O_5$ über, die vielleicht β-Aethylacetbernsteinsäure ist (YOUNG, *A.* 216, 48). — $Ag_2.C_8H_{10}O_5$. Körniger Niederschlag; zersetzt sich bei 60°.

3. **α-Methylacetglutarsäurediäthylester** $C_{12}H_{20}O_5 = \begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Natriummethylacetessigsäureäthylester und β-Jodpropionsäureäthylester (WISLICENUS, LIMPACH, *A.* 192, 133). — Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,043 bei 20°/17,5°. Zerfällt mit koncentrirtem, alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$.

4. **αβ-Dimethylacetbernsteinsäurediäthylester** $\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CH(CH_3).CO_2.C_2H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Aus β-Methylacetbernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (HARDTMUTH, *A.* 192, 142).

Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27°/17,5°. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirtem alkoholischem Kali in (Alkohol) Essigsäure und symmetrische Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

5. **Brommalophtalsäure** $C_8H_{11}BrO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Eine wässerige Lösung von Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vakuum verdunstet (BAEYER, *A.* 166, 353). $C_8H_{10}O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_{11}BrO_5 + HBr$.

Kleine rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird beim Eindampfen in der Wärme zersetzt. Für sich erhitzt, zersetzt sich die Säure bei 180°. Geht beim Erwärmen mit Baryt in Tartrophtalsäure $C_8H_{12}O_6$ über.

5. Säuren $C_9H_{14}O_5$.

1. **Methyl-β-Aethylacetbernsteinsäurediäthylester** $\frac{C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5}{C_2H_3O.\dot{C}(CH_3).CO_2.C_2H_5}$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Aethylacetbernsteinsäurediäthyletster mit Natrium und Methyljodid (YOUNG, *A.* 216, 43).

2. **Terebentinsäure.** *Bildung.* Beim Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, *A.* 41, 294). $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Man gieſst das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht diesen mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen.

Schieſst bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei raschem Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt in alkoholischer Lösung mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

3. **Hydrobutyrofuronsäure** $CO_2H.(CH_2)_2.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (TÖNNIES, *B.* 12, 1201).

Undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_9H_{12}O_5$.

6. Säuren $C_{10}H_{16}O_5$.

1. **α-Oxycamphersäure** $C_{10}H_{16}O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Campher mit Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 145, 212). — *Darstellung.* Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit NH_3, giebt $CaCl_2$ hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die freie Säure mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff.

Zähflüssig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Nicht flüchtig. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

2. **β-Oxycamphersäure.** *Bildung.* Siehe das Anhydrid.

Anhydrid $C_{10}H_{14}O_4 = CO_2H.C_8H_{13}\left\langle{O \atop CO}\right.$ (Camphonsäure). *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen vom Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN). Aus Campholsäure und (2 At.) feuchten Broms bei 100° (KACHLER, *A.* 162, 264). — *Darstellung.* Man erhitzt je 11 g Camphersäure mit 12 g Brom, im Rohr, auf 120°, behandelt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser. Den nicht flüchtigen, wässerigen Rückstand neutralisirt man mit $BaCO_3$, wobei camphonsaures Baryum ausfällt. Dieses Salz wird aus Wasser umkrystallisirt, dann mit überschüssiger Säure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (WORINGER, *A.* 227, 3). — Krystallisirt aus Wasser mit 1—2 Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, in monoklinen Prismen (GRÜNLING, *A.* 227, 4) oder federförmigen Aggregaten. Schmelzp.: 201°. Sublimirt von 110° an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation theilweise in CO_2, Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$ und Campholakton $C_9H_{14}O_2$ (Anhydrid der Säure $C_9H_{16}O_3$). Giebt mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid regenerirt. Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°, tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} (Siedep.: 119°) ein. $C_{10}H_{14}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{14}$. Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auch aus Camphersäure und HJ erhalten wird.

$Ba(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Grofse Krystalle (WORINGER). — $Cd(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$. Prismen (W.).

Aethylester $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{13}O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Bromcamphersäureanhydrid und Alkohol bei 150°; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (WREDEN).

Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Beginnt unter 100° zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt mit koncentrirter Kalilauge in Alkohol und Oxycamphersäureanhydrid.

7. Phoronsäure $C_{11}H_{18}O_5 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.C(CH_3)\left\langle{O \atop CH_2}\right\rangle C(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure (s. S. 659) entsteht beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit Cyankalium und Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1077). $3C_3H_6O + 2CNH = C_{11}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ und $C_{11}H_{18}N_2O_2 + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_5 + 2NH_3$. — *Darstellung.* Siehe Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$ (S. 549). Die freie Säure erhält man bei ein- bis zweitägigem Erwärmen des Nitrils mit 30—40 Thln. rauchender Salzsäure.

Grofse, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 184°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ nur in stark alkalischer Lösung angegriffen; hierbei entsteht eine leicht lösliche zweibasische Säure $C_5H_8O_4$ (?) (PINNER, *B.* 15, 585). Starke zweibasische Säure.

$K.C_{11}H_{17}O_5 + {}^1/_2$ (oder $1^1/_2$) H_2O. Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ca.C_{11}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Krusten, aus kleinen, glänzenden Prismen bestehend. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{16}O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{15}H_{26}O_5 = C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $C_2H_5.Br$; aus dem Nitril mit Alkohol und Vitriolöl (PINNER, *B.* 14, 1079). — Lange, glänzende Prismen. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{16}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure auf 190°; bei zweitägigem Erhitzen des Nitrils mit starker Salzsäure auf 80—100° (PINNER, *B.* 14, 1079). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 138°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, dabei in Phoronsäure übergehend.

Nitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$. Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol) (PINNER, *B.* 14, 1077). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unter einiger Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen. Löst sich in erwärmter rauchender Salzsäure unter Bildung eines in großen Prismen krystallisirenden Additionsproduktes. Liefert, bei längerem Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure, Phoronsäure.

8. Ceropinsäure $C_{36}H_{68}O_5$ (?). *Vorkommen.* In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, *J.* 1853, 570). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Alkohol (von 40°) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von 40 %) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man unter Alkohol mit H_2S.

Mikroskopische Krystalle. — $Ba.C_{36}H_{66}O_5 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

1. Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium $K_2.C_5O_5$ mit Jodwasserstoffsäure auf 100° (LERCH, *A.* 124, 36).

Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht bei Gegenwart von Alkali leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. — $K_2.C_5H_2O_5$. Kermesrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit blutrother Farbe. — $Ba.C_5H_2O_5$. Rother, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure. — $Pb.C_5H_2O_5$. Rother Niederschlag.

2. Säuren $C_6H_6O_5$.

1. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ entstehen zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$ (SEELIG, *B.* 12, 1085). Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt durch (H_2SO_4 und) Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der α-Säure in Nadeln oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln bildende Salz der β-Säure mehlartig ab.

a. **α-Säure** $C_6H_6O_5$. Dünne, weiche Täfelchen. Schmelzp.: 146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht gelb und zuletzt tief braunroth. — $Ca.C_6H_4O_5 + 3^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_4O_5 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) mit $2H_2O$. — $Ag_2.C_6H_4O_5 + ^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa 200°.

b. **β-Säure** $C_6H_6O_5 + H_2O$. Große Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 173°. — $Ca.C_6H_4O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_4O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ag_2.C_6H_4O_5$. Verpufft bei etwa 160°.

2. **Säure aus Aepfelsäure. Anhydrid** (*Cumalinsäure*) $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} O.CH:C.CO_2H \\ CO.CH:CH \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Vitriolöl oder mit $ZnCl_2$ (PECHMANN, *B.* 17, 937). $2C_4H_6O_5 = C_6H_4O_4 + 2CO + 4H_2O$. Man versetzt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus.

Kleine Prismen. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 205—207°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig; schwieriger in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Geht durch Kochen mit Alkalien in die Säure $C_6H_6O_5$ über. Liefert mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, schon in der Kälte, β-Oxynikotinsäure $OH.C_5H_3N.CO_2H$. Aehnlich verhalten sich primäre Alkoholbasen und Amidosäuren. So entsteht mit Methylamin Methoxylnikotinsäure $CH_3O.C_5H_3N.CO_2H$. Cumalinsäuremethylester verbindet sich mit Anilin zu Cumalanilidsäuremethylester $NH(C_6H_5)C_4H_3.(CO_2H).CO_2.CH_3$. Brom wirkt substituirend ein.

Methylester $C_7H_6O_4 = C_6H_3O_4.CH_3$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Siedep.: 260°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (PECHMANN, *B.* 17, 938).

Bromcumalinsäure $C_6H_3BrO_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 Thln. Cumalinsäure mit 30 Thln. Eisessig, 12 Thln. Brom und etwas Jod auf dem Wasserbade (PECHMANN, *B.* 17, 2396). Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden aus Aether und dann aus Wasser von 80—90° umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether,

$CHCl_3$, Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von CO_2. Der Methylester liefert mit NH_3 Bromoxynikotinsäureester und mit Anilin Bromphenoxylnikotinsäureester.

Methylester $C_6H_7BrO_4 = C_5H_4BrO_4.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist + HCl (PECHMANN, *B.* 17, 2397). — Derbe, prismatische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 134°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol.

3. Furonsäure $C_7H_8O_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure $C_7H_8O_3$ erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (BAEYER, *B.* 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisirte Furonsäurealdehyd $C_7H_8O_4$, welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt wird. $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$ und $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 ccm Wasser und giebt 1,6 g Brom hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit SO_2 entfärbt und sofort mit dem aus 11 g $AgNO_3$ gefälltem Silberoxyd versetzt. Man digerirt $2^1/_2$ Stunden lang bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, Säure beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds keine vollständige.

Nadeln. Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.: 180°. Wird durch Natriumamalgam in Hydrofuronsäure $C_7H_{10}O_5$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf 160° entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei 200—205° aber Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, *B.* 10, 1358). — $Ag_2.C_7H_6O_5$. Niederschlag. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

4. Säure $C_8H_{10}O_5$.

Oxymesitendicarbonsäure $OH.C(CH_3):C(CO_2H).C(CH_3):CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Anhydrid (Lakton) $C_8H_8O_4$ dieser Säure entsteht beim Versetzen einer Lösung des Kondensationsproduktes $C_{18}H_{22}O_9$ aus Acetessigester und H_2SO_4 (S. 543) in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali bis zur deutlich alkalischen Reaktion (HANTZSCH, *A.* 222, 9). $CO_2H.C_6H_7(OH).CO.O.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5 + KHO = 2H_2O + C_8H_7O_4.K + C_8H_7O_4.C_2H_5$. — Diefreie Säure ist nicht bekannt. Mit starken Basen liefert das Anhydrid Salze von der Formel $Me'_2.C_8H_8O_5$, aber die Salze der Alkalien und Erden zerfallen schon bei gelinder Wärme in Carbonate und Salze der Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$.

$Cu_5(C_{24}H_{25}O_{15})_2 = 4C_8H_8O_5.Cu + Cu(C_8H_9O_5)_2$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids mit überschüssigem, basischem Kupfercarbonat. Hellblaue Warzen; leicht löslich in Wasser.

Anhydrid (Mesitenlaktoncarbonsäure, Isodehydracetsäure) $C_8H_8O_4 = CO_2H.C_6H_7\langle^{O}_{CO}$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Neutralisiren des Kondensationsproduktes $C_{18}H_{22}O_9$ (s. S. 543) mit alkoholischem Kali (HANTZSCH). — *Darstellung.* Das gefällte Kaliumsalz wird mit Aetheralkohol gewaschen, dann in wenig Wasser gelöst und mit HCl versetzt. Das freie Anhydrid krystallisirt man aus Alkohol um.

Grofse Prismen (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.: 155°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 200—245° in CO_2 und das Anhydrid der Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Mesityloxyd. Zerfällt beim Erwärmen mit Baryt in CO_2, Mesityloxyd und Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$. Wird von rauchender Salzsäure nicht angegriffen, auch nicht von Zn (oder Sn) + HCl; mit Natriumamalgam entsteht ein Reduktionsprodukt. Brom erzeugt das bromirte Anhydrid $C_7H_7BrO_2$ der Oxymesitencarbonsäure (?). — Einbasische Säure.

$NH_4.C_8H_7O_4$. Undeutlich-krystallinische Masse. Schmilzt gegen 190° — $Na.C_8H_7O_4$. Leichter löslich als das Kaliumsalz. — $K.C_8H_7O_4 + {}^1/_2H_2O$. Feine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Mg(C_8H_7O_4)_2 + 2^1/_2-3H_2O$. — $Ba(C_8H_7O_4)_2$. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. — $(Ag.C_{14}H_{13}O_7)_4 = 4Ag.C_8H_7O_4 + 3C_8H_8O_4$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln. — $Ag_3.C_{28}H_{25}O_{14} = 6Ag.C_8H_7O_4 + C_8H_8O_4$. Wird durch Digeriren der Säure mit Ag_2O erhalten. Leicht in Wasser lösliche Nadeln; scheidet schon unter 100° Silber ab.

Oxymesitendicarbonsäuremonoäthylester $C_{10}H_{14}O_5 = OH.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$.

Bildung. Das Anhydrid dieses Esters entsteht, neben dem Kalisalz $C_8H_7O_4.K$, beim Versetzen des Kondensationsproduktes $C_{18}H_{22}O_9$ (siehe S. 543) mit alkoholischem Kali (HANTZSCH, *A.* 222, 22). Entsteht auch beim Behandeln des Kaliumsalzes $K.C_8H_7O_4$ mit Alkohol und Aethyljodid. — *Darstellung.* Das Filtrat vom Kaliumsalze $K.C_8H_7O_4$ (s. oben) wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit wenig verdünnter Sodalösung geschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in Alkohol von 96° auf und leitet NH_3 ein. Es fällt nun das Ammoniaksalz $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5$ aus. Die kalte, wässerige Lösung dieses Salzes übersättigt man mit HCl und schüttelt mit Aether. Der in den Aether übergegangene Ester wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt.

Kleine Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Geht sehr leicht, schon beim Erhitzen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$ über. Zersetzung durch Alkalien: siehe das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$. — Einbasische Säure.

$(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_5$. *Darstellung.* Siehe oben. — Atlasglänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der wässerigen Lösung fällt beim Erwärmen das Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4$ aus; noch leichter erfolgt diese Zerlegung beim Uebergiefsen des Salzes mit Alkohol. Schmilzt bei 104°, dabei in Ammoniak und $C_{10}H_{12}O_4$ zerfallend. — $Pb(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz und $CuSO_4$.

Anhydrid $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{matrix} O \\ \dot{C}O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_7.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe den Monoäthylester (HANTZSCH). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Geht mit Wasser in Berührung allmählich in den Monoäthylester über. Diese Umwandlung erfolgt sofort beim Einleiten von NH_3 in die alkoholische Lösung des Anhydrids. Kalilauge bewirkt natürlich dieselbe Reaktion, allein gleichzeitig zerfällt der gebildete Ester in CO_2, Alkohol, Mesityloxyd, Essigsäure und Homomesakonsäure $C_6H_8O_4$. I. $C_{10}H_{12}O_4 + 4KOH = 2K_2CO_3 + C_2H_5.OH + C_6H_{10}O$. — II. $C_{10}H_{12}O_4 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_6H_6O_4 + C_2H_5.OH$.

Bromderivat $C_{10}H_{11}BrO_4 = \begin{matrix} O \\ \dot{C}O \end{matrix}\!\!>\!C_6H_6Br.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung des Anhydrids $C_{10}H_{12}O_4$ in CS_2 mit Brom (HANTZSCH, *A.* 222, 25). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°.

5. Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5 = CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Furfurvaleriansäure $C_9H_{12}O_3$ mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, *B.* 12, 200). — *Darstellung.* Wie Furonsäure $C_7H_8O_5$ aus Furfurpropionsäure.

Krystallinische Masse. Schmilzt bei 140—142° unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure $C_9H_{14}O_5$ (und auch in $C_9H_{16}O_5$?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht (Normal-?)Azelaïnsäure $C_9H_{16}O_4$.

6. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$.

Bildung. Beim Erhitzen von Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ auf 198°; entsteht auch beim Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, *A.* 194, 221).

Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.: 108°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark sauer. — $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$ (TAPPEINER, *B.* 12, 1629).

7. Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$. *Vorkommen.* Als weifses Harz auf jungen Birkenschösslingen und auf der oberen Seite der jungen Blätter (KOSMANN, [1854] *J. pharm.* [3] 26, 197). — *Darstellung.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Soda und fällt mit Salzsäure.

Flocken. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. — $Ag.C_{36}H_{65}O_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Krokonsäure $C_5H_2O_5 + 3H_2O = CO:C:C(CO_2H)_2 + 3H_2O$ (?). *Bildung.* Ist das schliefsliche Umwandlungsprodukt des Kohlenoxydkaliums $(KCO)_6$ mit Wasser an der

Luft (GMELIN, *Gm.* 4. Aufl. 5, 478; *A.* 37, 58; LIEBIG, *A.* 11, 182). Beim Stehen einer Lösung von Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6$, Tetraoxychinon oder Dioxydichinoyl $C_6H_2O_6$ in Kalilauge an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 510, 1842). Beim Kochen von Diamidotetraoxybenzol $(OH)_4.C_6(NH_2)_2$ mit Kalilauge (N., B.). Bei der Oxydation, in alkalischer Lösung, von Diimidotetraoxybenzol, Diimidodioxychinon und von Nitroamidotetraoxybenzol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 1842). — *Darstellung.* Man trägt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht die kohlige Masse so lange mit warmem Wasser, als letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verdünntem $BaCl_2$ erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure völlig verschwindet, und dampft das Filtrat ab (GMELIN).

Blassschwefelgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100° (WILL, *A.* 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von Chamäleonlösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder Chlor führen das Kaliumsalz in Leukonsäure $C_5H_8O_9$ über. Jodwasserstoff reducirt das Kaliumsalz bei 100° zu Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$; Schwefelwasserstoff erzeugt Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$.

Salze: WILL; vgl. HELLER, *J. pr.* 12, 230. — $K_2.C_5O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, sechs- oder achtseitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem. — $K_2.C_5O_5 + K.C_5HO_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen Salzes in möglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (GM.). — $Ca.C_5O_5 + 3H_2O$. Gelbes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CaCl_2$. — $Ba.C_5O_5 + 1^1/_2H_2O$. Citronengelber, pulveriger Niederschlag. Ganz unlöslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Sehr schwer löslich in heifser koncentrirter Salzsäure. — $Pb.C_5O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Niederschlag. — $Cu.C_5O_5 + 3H_2O$. Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräunlich-pomeranzengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verliert $2H_2O$ bei 100°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (GM.). — $Ag_2.C_5O_5$. Hellorangerother Niederschlag.

2. Säuren $C_6H_4O_5$.

1. **Komensäure** $OH.C_5H_2O_2.CO_2H$. *Bildung.* Mekonsäure spaltet sich, beim Erhitzen auf 120—220° oder beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure, in CO_2 und Komensäure (ROBIQUET, *A.* 5, 82). $C_7H_4O_7 = CO_2 + C_6H_4O_5$. — *Darstellung.* Man kocht mekonsaures Calcium mit starker Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochendem Ammoniak, wäscht das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure.

Blassgelbliche Körner oder Krusten (HOW, *A.* 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. siedendem Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über 260° in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Röthet stark Eisenoxydsalze. Chlor und Brom wirken sehr leicht auf die wässerige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. Salpetersäure oxydirt zu CO_2 und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomensäure $C_6H_8O_5$. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) wird Jod ausgeschieden und Oxalsäure gebildet (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 292). Liefert beim Kochen mit (4 Mol.) PCl_5 ein Chlorid, aus welchem durch Wasser Dichlorkomansäure $C_6H_2Cl_2O_4$ hervorgeht. Erhitzt man Komensäure mit PCl_5 auf 280—290°, so entstehen C_2Cl_6, Perchlormekylen C_5Cl_8 und andere Körper (OST, *J. pr.* [2] 27, 293). Verhalten gegen Aethylamin und Anilin: OST, *J. pr.* [2] 29, 380. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2087). Starke zweibasische Säure.

Salze: HOW. — Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die sauren löslich in Wasser. — $NH_4.C_6H_3O_5 + H_2O$. Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Aus einer kaltgesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen mit $1^1/_2H_2O$ gefällt. Reagirt stark sauer (H.). — $Na.C_6H_3O_5$ (bei 100°). Leicht lösliche Warzen (H.). — $K.C_6H_3O_5$. Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. — $Mg(C_6H_3O_5)_2 + 8H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und $MgSO_4$. — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem Wasser. Verliert bei 116° $6H_2O$. — $Mg.C_6H_2O_5 + 5^1/_2H_2O$. Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $MgSO_4$. — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Ca(C_6H_3O_5)_2 + 7H_2O$. Kleine Rhomben, leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ca.C_6H_2O_5 + H_2O$ (bei 121°). Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ und aus sehr verdünnten Lösungen mit $6^1/_2H_2O$. Verliert bei 121° $2^1/_2$ resp. $5^1/_2H_2O$. — $Ba(C_6H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ba.C_6H_2O_5 + 5H_2O$. Unlöslich in Wasser.

Verliert bei 121° $4H_2O$. — $Pb.C_6H_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Aus der Säure oder dem Ammoniaksalz und Bleizucker. — Körniger Niederschlag (STENHOUSE, *A.* 51, 239). — $Fe(C_6H_3O_5)_2(OH) + 2H_2O$ (bei 100°). Schwarze Krystalle (STENHOUSE, *A.* 49, 28). — $Cu.C_6H_2O_5 + H_2O$. Erhalten aus der freien Säure und $CuSO_4$. — Grüner Niederschlag (ST.). — $Ag.C_6H_3O_5$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Flockiger oder körniger Niederschlag (ST.; LIEBIG, *A.* 26, 117). — $Ag_2.C_6H_2O_5$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$. — Gelber Niederschlag.

Aethylester (Aethylkomensäure) $C_8H_8O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (HOW, *A.* 80, 88). Beim Erhitzen von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° oder mit Isoamylchlorid und Weingeist auf 150° (HOW, *J.* 1855, 494).

Quadratische Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 135° (HOW); 126,5° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 277). Sublimirt in langen Prismen. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird durch Basen äufserst leicht in Alkohol und Komensäure zerlegt. Erzeugt mit Natriumamalgam einen Niederschlag $Na.(C_2H_5)C_6H_2O_5$ (?), der beim Behandln mit Chlorameisensäureäthylester die Verbindung $C_{11}H_{12}O_7 = C_4H_2O\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$ (?) liefert. Dieselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Schmelzp.: 87° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 17, 164).

$NH_4.C_6H_2O_5(C_2H_5)$. *Darstellung.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol (HOW). — Kleine Büschel.

Komenäthyläthersäure $C_8H_8O_5 = C_2H_5O.C_5H_2O_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Mekonäthyläthersäure (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 458). $C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2H)_2 = C_2H_5O.C_5H_2O_2.CO_2H + CO_2$.

Ziemlich lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239—240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit koncentrirter HCl nicht verändert, zerfällt aber beim Erhitzen damit auf 120° in C_2H_5Cl und Komensäure.

$Ag.C_8H_7O_5 + 2^1/_2H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3. Krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln.

Acetkomensäureäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = C_2H_3O_2.C_5H_2O_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Komensäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 277). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Chlorkomensäure $C_6H_3ClO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Man leitet Chlor durch eine wässerige Lösung von saurem komensaurem Ammoniak (HOW, *A.* 80, 80). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (HOW, *A.* 83, 354).

Kurze, vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in warmem Alkohol. Färbt Eisenoxydsalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter Bildung von HCl, HCN, CO_2 und Oxalsäure, schnell zersetzt. Zweibasisch. Die neutralen Salze sind meist amorph und unlöslich.

$Ag.C_6H_2ClO_5 + {}^1/_2H_2O$. Aus der freien Säure und $AgNO_3$. — Schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus siedendem in kurzen, prismatischen Nadeln. — $Ag_2.C_6HClO_5$ (bei 100°). Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und $AgNO_3$. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Bromkomensäure $C_6H_3BrO_5 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von Komensäure (HOW, *A.* 80, 85), oder auch von Mekonsäure (HOW, *A.* 83, 356) in Bromwasser.

Rhombische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger löslich als Chlorkomensäure. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder mit verdünnter Salzsäure in HBr und Oxykomensäure. Liefert mit Brom Dibromkomensäure.

$Ag.C_6H_2BrO_5$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus siedendem Wasser in kurzen Prismen (H.). Hält ${}^1/_2H_2O$ (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 472).

Aethylester $C_8H_7BrO_5 = OH.C_5HBrO_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromkomensäure mit Alkohol und HCl erhält man Oxykomensäureester (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 471). Bromkomensäureester entsteht aus bromkomensaurem Silber und C_2H_5J oder durch Behandeln von Dibromkomensäureester mit wässeriger, schwefliger Säure (M.). — Glänzende Nadeln (aus (Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Löslich in heifsem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Dibromkomensäure (Bromoxylbromkomensäure) $C_6H_2Br_2O_5 + 3H_2O = BrO.C_5HBrO_2.CO_2H + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Zu einem Gemenge von 10 g Mekonsäure und 80 g Wasser setzt man allmählich 18 g Brom. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle können nicht umkrystallisirt werden (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 466).

Grofse, gelbliche, rhombische Tafeln. Verliert bei 105° Brom und Wasser und hinter-

lässt Bromkomensäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Entwickelt mit BrOH kein Brom. Wird durch SO_2 quantitativ zu Bromkomensäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Dibromkomensäure mit Sn und HCl oder mit Zn und HCl.

Aethylester $C_8H_6Br_2O_5 + 2H_2O = BrO.C_5HBrO_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* In ein Gemisch von 10 g Mekonsäureäthylester und 80 g kalten Wassers werden 18 g Brom eingetragen. Es erfolgt klare Lösung und darauf Ausscheidung des Esters (MENNEL).

Kleine gelbliche Tafeln. Leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether. Lässt sich aus Aether, aber nicht aus Wasser, umkrystallisiren. Zersetzt sich beim Trocknen über H_2SO_4. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Liefert beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Bromkomensäureester; dieser Ester entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2.

Nitrokomensäureäthylester $C_8H_7NO_7 = OH.C_5H(NO_2)O_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Komensäureäthylester mit Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in, mit absolutem Aether übergossenen, Komensäureester (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 279).

Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Ziemlich leicht löslich in Aether und in heifsem Wasser. Wird von heifsem Wasser nicht zersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerlegt, in der Wärme, Sodalösung. — $Na.C_8H_6NO_7$. Kleine gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen. — $Ba.A_2$. Krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das Silbersalz bildet feine, orangegelbe Nädelchen, welche schon in der Kälte, besonders auf Zusatz von NH_3, rasch Silber abscheiden.

2. **Dehydroschleimsäure.** *Bildung.* Bei zweitägigem Erhitzen von Schleimsäure mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im Rohr bei 100° (HEINZELMANN, *A.* 193, 184). $C_6H_{10}O_8 = C_6H_4O_5 + 3H_2O$. Bei achtstündigem Erhitzen von Schleimsäure mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 140—150° (SEELIG, *B.* 12, 1083). Zur Entfernung unveränderter Schleimsäure bindet man das Rohprodukt an Baryt. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Schleimsäure auf 280° (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 42). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Schleimsäure, koncentrirte Salzsäure und rauchende Bromwasserstoffsäure acht Stunden lang auf 150°. Die ausgeschiedene Dehydroschleimsäure wird abgesogen und mit Wasser gekocht, um Diphenylenoxyd abzutreiben. Die zurückgebliebene Säure löst man in NH_3, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und bindet die freie Dehydroschleimsäure an Baryt (KLINKHARDT).

Lange Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus heifsem Alkohol). In kaltem Wasser sehr wenig löslich, noch weniger in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzschleimsäure. $C_6H_4O_5 = CO_2 + C_5H_4O_3$. Eine wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure scheidet, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine durchsichtige Gallerte aus. Mineralsäuren und organische Säuren verhindern diese charakteristische Reaktion (KLINKHARDT). Bromwasser in eine heifse, wässerige Lösung von Dehydroschleimsäure eingetragen, bewirkt glatte Spaltung in CO_2 und Fumarsäure (KL.). $C_6H_4O_5 + 6Br + 3H_2O = 2CO_2 + C_4H_4O_4 + 6HBr$. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrobrenzschleimsäure $C_5H_3(NO_2)O_3$. Dehydroschleimsäure nimmt leicht Wasserstoff auf und bildet zwei isomere Säuren $C_6H_6O_5$.

$Ca.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Krystallisirt bei rascher Abkühlung mit $6H_2O$ (SEELIG). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_6H_2O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HEINZELMANN, *A.* 193, 190).

Rhombische (?) Säulen. Schmelzp.: 47°. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert.

Ein **Anhydrid** der Dehydroschleimsäure scheint nicht zu existiren. Beim Erhitzen dieser Säure mit Acetylchlorid entstehen Essigsäure und Dehydroschleimsäurechlorid (KLINKHARDT).

Dehydroschleimsäurechlorid $C_6H_2O_3.Cl_2$. *Bildung.* Aus Dehydroschleimsäure und 2 Mol. PCl_5 (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 46). — Krystalle. Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HCl und Dehydroschleimsäure.

3. **Carbopyrotritarsäure** (Dimethylfurfurandicarbonsäure) $C_8H_8O_5 = \begin{matrix} CO_2H.C - C.CO_2H \\ CH_3.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Carbopyrotritarsäuremonoäthylester, bei längerem

Kochen freie Carbopyrotritarsäure (HARROW, *A.* 201, 152). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_7O_5.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. — *Darstellung.* Man kocht längere Zeit je 20 g Diacetbernsteinsäurediäthylester mit 150 g verdünnter Schwefelsäure (1:10) und destillirt den gebildeten Pyrotritarsäureester im Dampfstrome ab. Aus dem Rückstande krystallisirt die freie Carbopyrotritarsäure.

Die Carbopyrotritarsäure krystallisirt aus kochendem Wasser, worin sie nicht leicht löslich ist, in sehr kleinen Nadeln. Schmelzp.: 230—231°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$. Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Bernsteinsäure gespalten.

$Na.C_8H_7O_5 + 3H_2O$ (?). Lange Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $Ba.C_8H_6O_5$ (KNORR, *B.* 17, 2864). — $Ag.C_8H_7O_5$. Flockiger Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Wird durch Fällen des Dinatriumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten (H.; KN.). Kocht man die Lösung des Natronsalzes, vor dem Fällen, so scheidet sich das Silbersalz nicht in amorphen Flocken, sondern in deutlichen Krystallen ab.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_5 = C_8H_7O_5.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe Carbopyrotritarsäure. Entsteht auch bei längerem Kochen von Diacetbernsteinsäurediäthylester für sich oder bei mehrstündigem Stehen desselben mit konc. HCl (KNORR, *B.* 17, 2864). Aus dem Silbersalz $Ag.C_8H_7O_5$ und C_2H_5J (HARROW). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 81° (H.); 83° (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich leicht in Soda und in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol und Pyrotritarsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von Diacetbernsteinsäurediäthylester mit Vitriolöl oder beim Erwärmen desselben mit koncentrirter Phosphorsäure (KNORR, *B.* 17, 2866). $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 = C_8H_6O_5(C_2H_5)_2 + H_2O$. Man verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 275,5° bei 735 mm. Unlöslich in Natronlauge. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin. Wird von alkoholischem Kali glatt verseift.

4. Säuren $C_9H_{10}O_5$.

1. **Apoglucinsäure** (?). *Bildung.* Beim Kochen von Glucinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ mit Wasser oder verdünnten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *J. pr.* 21, 234; REICHARDT, *J.* 1870, 845, giebt die Formel $C_{18}H_{22}O_{11}$). — *Darstellung.* Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Huminkörpern abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol apoglucinsaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man in wenig Wasser und fällt mit Bleiessig (M.).

Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. — Einbasisch.

$Ca(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (bei 130°). Brauner, gallertartiger Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_5$. Braun.

2. **Isapoglucinsäure.** *Bildung.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Aceton einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und verdampft im Wasserdampfe, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser löslich ist. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag $Pb.CH_2O_4$. Der in Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol und diese Lösung erzeugt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von isapoglucinsaurem Blei $Pb(C_9H_9O_5)_2$ (MULDER, *Z.* 1868, 51).

5. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$ und $+ 2^1/_2 H_2O$.

Vorkommen. In den Fäces der Hunde; neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *Bildung.* Beim Kochen von Glykochol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY, *A.* 27, 289). — *Darstellung.* 1. Man kocht Rindsgalle (mehrere Tage lang) mit verdünnter Kalilauge, unter Zusatz von so viel Wasser, dass alles gelöst bleibt, so lange sich noch Ammoniak entwickelt. Dann fällt man mit Schwefelsäure, löst die gefällte Säure in Barytwasser und krystallisirt das cholsaure Baryum aus Wasser um (LATSCHINOW, *B.* 10, 2059). Man zerlegt dasselbe mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heifsem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 244). — 2. 1 Thl. eingedickte Ochsengalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10—20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser fünf bis sieben Tage lang gekocht. Man lässt einen Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salzsäure, dass die

Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach zwei bis vier Wochen wird die krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist sie stark gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den Farbstoff löst (TAPPEINER, *A.* 194, 213). — 3. Man kocht 50 g Glykocholsäure sechszehn Stunden lang mit 200 g Aetzbaryt und 6 l Wasser (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 309). — Um Cholsäure von einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Baryumsalz dar und behandelt dasselbe mit kaltem Alkohol von 40°, der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, *B.* 13, 1914).

Eigenschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, *A.* 67, 1.

Uebergiefst man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird die harzig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann aus Aether mit H_2O in rhombischen Tafeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren und bei 145—150° unter Zersetzung schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in Tetraëdern oder Quadratoktaëdern mit $2\frac{1}{2}H_2O$, die bei 100° alles Wasser verlieren und sich dann bei 170° nicht verändern. Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraëdern, Nadeln, welche, wie die rhombischen Krystalle, nur $1H_2O$ enthalten. — Die quadratischen Krystalle lösen sich in 750 Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether. 1000 Thle. kalter Alkohol (von 70%) lösen 48 Thle. trockener Säure. 1 Thl. Cholsäure löst sich in 15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW, *B.* 13, 1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 265). Cholsäure geht beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Salzsäure in Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$ über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden Essigsäure, Propionsäure und ein Harz (Dyslysin?) gebildet (GORUP, *A.* 157, 284). Beim Destilliren über Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$ (DESTREM, *Bl.* 33, 187). Kaliumhypermanganat oxydirt zu CO_2, Essigsäure und Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Stearin- und Palmitinsäure (vgl. TAPPEINER, *B.* 6, 1287) entstehen nur aus unreiner Cholsäure (LATSCHINOW). DESTREM erhielt bei der Oxydation von Cholsäure mit $KMnO_4$ eine amorphe, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Säure $C_{24}H_{36}O_{15}$. Nach CLÈVE (*Bl.* 35, 374) entstehen mit $KMnO_4$ dreibasische Säuren ($C_{23}H_{30}O_{12}$ u. a.), die unter Umständen krystallisiren, und von denen eine offenbar identisch ist mit der Biliansäure $C_{25}H_{26}O_9$, welche, neben Cholansäure bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gebildet wird. Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Chromsäuregemisch erzeugt erst Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_6$ (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure und wenig Isocholansäure, Stearinsäure, Laurinsäure (TAPPEINER) und Biliansäure (CLÈVE). Stearin- und Laurinsäure entstehen bei dieser Reaktion nicht (KUTSCHEROW, *B.* 12, 2325). Mit CrO_3 und Essigsäure wird Dehydrocholalsäure $C_{25}H_{36}O_5$ gebildet. — Cholsäure und cholsaure Salze geben beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung eine violettrothe Färbung (s. Gallenreaktion). Einbasisch-zweiatomige Säure. Cholsäureester giebt mit Benzoylchlorid Benzoylcholsäureester. Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsaure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — $Na.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 120°). — $K.C_{24}H_{39}O_5$ (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. — $Ca(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°) Krystalle. Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumcholat zurück gebildet. — $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$ (bei 120°). Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. — $Ag.C_{24}H_{39}O_5$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

Methylester $C_{25}H_{42}O_5 = C_{24}H_{39}O_5.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (HOPPE, *J. pr.* 89, 272). — Lange vierseitige Säulen.

Aethylester $C_{26}H_{44}O_5 = C_{24}H_{39}O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach vier Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1285; HOPPE). — Nadeln. Schmilzt bei 147°; die erstarrte Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen konstant bei 143°.

Cholphosphinsäure $C_{72}H_{114}P_2O_{15}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Cholsäure mit PCl_3 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282). $3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{72}H_{114}P_2O_{15} + 6HCl$. — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt (STRECKER, *A.* 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290°, behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht das Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653). — Pulverig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure $C_{48}H_{78}O_9$ wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist nach HOPPE ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_6$.

1. Säuren $C_6H_{12}O_6$.

1. **Glukosaccharinsäure** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Glukose und besonders von Lävulose mit Kalk (PELIGOT, *B.* 13, 196; *Bl.* 36, 226; *J.* 1880, 1025). — *Darstellung.* 1 Thl. käuflicher Stärkezucker wird mit 7—8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereitetem, Kalkhydrat so lange gekocht, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2 und kocht auf. Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt und die Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt (SCHEIBLER, *B.* 13, 2213). Eine kalte Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 l Wasser wird mit 100 g pulverisirtem Kalkhydrat und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g $Ca(OH)_2$ versetzt. Man lässt das Gemisch ein bis zwei Monate lang stehen, bis die Lösung alkalische Kupferlösung nur schwach reducirt. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit CO_2 behandelt und der Rest des gelösten Kalkes durch Oxalsäure gefällt. Die Lösung der freien Säure wird hierauf nicht ganz bis zu Syrupkonsistenz eingedampft (KILIANI, *B.* 15, 2954).

Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, in das Anhydrid (Saccharin) über.

Salze: KILIANI. — $K.C_6H_{11}O_6$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Gummiartig. — $Zn(C_6H_{11}O_6)_2$ (bei 110°). Amorph. — $Cu(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Blaue Warzen.

Anhydrid (Saccharin) $C_6H_{10}O_5$. Grofse, bitter schmeckende rhombische Prismen (DES CLOIZEAUX, *Bl.* 35, 439). Schmelzp.: 160—161° (SCHEIBLER). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +93,8°$ (S.), die Salze der Säure sind linksdrehend. Flüchtig. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); leicht löslich in kochendem. Kann der koncentrirten wässerigen Lösung, selbst in Gegenwart von Soda, durch Aether entzogen werden (KILIANI, *B.* 15, 701). Liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure und bei der Oxydation durch $KMnO_4$: CO_2 und Essigsäure (KILIANI). 1 g Saccharin verbraucht 4,6 g $KMnO_4$ (PELIGOT). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsehen Oxalsäure und Saccharonsäure $C_6H_{10}O_7$. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Gährt nicht mit Hefe. Löst beim Kochen $CaCO_3$ unter Bildung von saccharinsaurem Salz. Bleibt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) fast unverändert (PÉLIGOT; HERRMANN, TOLLENS, *B.* 18, 1333). Liefert mit Jod und Kali Jodoform. Beim Erhitzen mit Kali auf 205 bis 220° entstehen Ameisensäure und Milchsäure (HERRMANN, TOLLENS). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht α-Methyl-γ-Valerolakton $C_6H_{10}O_2$ [Anhydrid der Säure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$].

2. **Maltosaccharinsäure** (Isosaccharinsäure) $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(CH_2.OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Stehen eines mit Kalk gesättigten Malzauszuges bei 20°, bis das Drehungsvermögen der Lösung nicht mehr abnimmt (CUISINIER, *Bl.* 38, 512). Entsteht in gleicher Weise aus Milchzucker, nicht aber aus den Spaltungsprodukten des Milchzuckers durch Säuren (CUISINIER). — *Darstellung.* Eine kalte Lösung von 1 kg

Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g $Ca(OH)_2$ versetzt und bleibt, in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln, sechs Wochen stehen. Dann sättigt man die abfiltrirte Lösung mit $CaCO_3$, dampft auf 2 l ein und lässt die Salze auskrystallisiren. Die Salze werden abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch die äquivalente Menge Oxalsäure zerlegt. Man dampft ein und wäscht das auskrystallisirte Isosaccharin mit möglichst wenig absolutem Alkohol (KILIANI, *B.* 18, 631). — Die freie Säure existirt nicht; beim Zerlegen der Salze durch Säuren scheidet sich sofort das Anhydrid der Isosaccharinsäure aus. — $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Krystallpulver. Löslich in etwa 100 Thln. heifsem Wasser.

Anhydrid (Isosacharin) $C_6H_{10}O_5$. Grofse Krystalle. Schmelzp.: 95°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Glycerin. Rechtsdrehend; für eine zehnprozentige, wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = + 63,0°$. Konzentrirte Essigsäure erhöht das Drehungsvermögen auf 73,5°. Das Natriumsalz der Säure ist linksdrehend. Gährt nicht. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Methylpropylessigsäure, das Anhydrid der γ-Oxy-α-Methylvaleriansäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$, ein isomeres, nicht flüchtiges Anhydrid $C_6H_{10}O_2$, das krystallisirt und bei 137° schmilzt, und einen unlöslichen Körper $(C_6H_8O_2)_x$ (KILIANI). Bei der Oxydation durch HNO_3 entsteht keine Essigsäure. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Dioxypropenyltricarbonsäure $C_6H_8O_8$, Oxalsäure und Glykolsäure oxydirt.

3. **Metasaccharinsäure** $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isosaccharinsäure, bei längerem Stehen von Milchzucker mit Kalk (KILIANI, *B.* 16, 2625; 18, 642). — *Darstellung.* Eine Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g $Ca(OH)_2$ kalt versetzt und nach sechs Wochen mit CO_2 neutralisirt und auf 2 l eingedampft. Man filtrirt das ausgeschiedene Salz der Isosaccharinsäure ab und lässt das Filtrat einige Wochen stehen (KILIANI). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Versetzen des Kalksalzes mit Oxalsäure erhält man sofort das Anhydrid der Säure. Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure. Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Trioxyadipinsäure $C_6H_{10}O_7$.

$Ca(C_6H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Warzen oder Krusten aus mikroskopischen Prismen bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grüne Warzen aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

Anhydrid (Metasaccharin) $C_6H_{10}O_5$. Trimetrische Tafeln. Linksdrehend; $[\alpha]_D = - 48,4°$. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; äufserst schwer in Aether (KILIANI).

2. **Tetroxydipropylessigsäure** $C_8H_{16}O_6 = [CH_2(OH).CH(OH).CH_2]_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_8H_{14}O_5$ dieser Säure entsteht beim Kochen des Anhydrides $C_8H_{11}Br_3O_2$ der Tribromoxydipropylessigsäure mit Baryt und beim Kochen von Tetroxydipropylmalonsäure mit Baryt (HJELT, *A.* 216, 66 und 77). $C_9H_{16}O_8 = C_8H_{14}O_5 + CO_2 + H_2O$.

Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung in das **Anhydrid** $C_8H_{14}O_5$ über. Dieses ist ölig und verhält sich wie eine einbasische Säure.

3. **Säure** $C_{26}H_{52}O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Säuren des Talges mit $KMnO_4$ (GROGER, *B.* 18, 1268). — *Darstellung.* Man verseift Rindstalg durch KOH, löst 100 ccm von den aus der Seife abgeschiedenen (geschmolzenen) Säuren in 50 ccm Kalilauge (1 Thl. KOH, 2 Thle. H_2O) und 1 l Wasser, fügt die Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Die filtrirte Lösung fällt man mit H_2SO_4, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser und übergiefst dann 80 g davon, nach dem Trocknen, mit 300 ccm Aether und erwärmt. Man lässt erkalten und filtrirt, wäscht den Niederschlag mit kaltem Aether und krystallisirt ihn aus absolutem Alkohol um. — Seideglänzende, rhombenförmige Blättchen. Schmelzp.: 122,5°. Sehr schwer löslich in Aether, mäfsig löslich in kaltem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$ (bei 110°). Flockiger Niederschlag.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. **Mesoxalsäure** (Dioxymalonsäure) $C_3H_4O_6 = (OH)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLER, *A.* 26, 298). Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, *A.* 131, 298).

$C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$. Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure $C_3H_2Br_2O_3$ mit Silberoxyd (?) (WICHELHAUS, *B.* 1, 265). Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, *Ж.* 10, 72). Beim Erwärmen von Kaffursäure (s. Kaffeïn) mit einer koncentrirten Bleiessiglösung (E. FISCHER, *A.* 215, 283). $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + NH_2(CH_3) + NH_2.CO.NH(CH_3)$. — *Darstellung.* Man trägt je 5 g alloxansaures Baryum in 1 l Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und filtrirt nach 5—10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure an und fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit H_2S), fällt die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DEICHSEL, *J.* 1864, 640).

Zerfliefsliche Krystallnadeln. Schmelzp.: 115° (DEICHSEL); 108° (BÖTTINGER, *A.* 203, 140). Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 119—120° (FISCHER). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Die konzentrirte wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen in CO_2 und Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. $C_3H_2Ag_2O_6 = CO_2 + C_2H_2O_4 + Ag_2$. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure $C_3H_3(NO_2)O_4$. Liefert beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100° Allantoïn $C_4H_6N_4O_3$. Schwefelwasserstoff in eine, mit Ag_2O versetzte, Mesoxalsäurelösung geleitet, erzeugt CO_2, Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$. — Die mesoxalsauren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol (DEICHSEL).

$(NH_4)_2.C_3H_2O_6$. *Darstellung.* Die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — DEICHSEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und erhielt Krystallkörner $(NH_4)_2.C_3H_2O_5$, d. h. wahrscheinlich mesoxalaminsaures Ammoniak $(CO.NH_2).C(OH)_2.CO_2.NH_4$. — $Na_2.C_3H_2O_6$. Blättchen. — $Ca.C_3H_2O_6$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Hält, bei 100° getrocknet, $3H_2O$, die bei 160° nur theilweise entweichen. Bei 210° findet Zersetzung statt (M. FREUND, *B.* 17, 784). Das Salz ist in verdünnter Essigsäure unlöslich. Nach WICHELHAUS (*B.* 1, 265) ist das Calciumsalz $Ca.C_3H_2O_6 + 2H_2O$; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in $Ca.C_3O_5$ übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) erhaltene Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure $C_3H_4O_5$. — $Ba.C_3H_2O_6$ (bei 110°). Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in Säuren. Hält lufttrocken $^1/_2 H_2O$ (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). — $Pb_2.C_3O_6 + H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_3H_2O_6$. Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, mikroskopische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (s. oben).

Diäthylester $C_7H_{12}O_6 = C_3H_2O_6(C_2H_5)_2$. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (PETRIEW), *Ж.* 10, 75). — Oel, unlöslich in Wasser.

Diacetylmesoxalsäurediäthylester $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und Acetylchlorid (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man den Ester mit schwachem, alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylmesoxalsäure $C_7H_8O_8$ ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasser. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmesoxalsäure krystallisirt, schmilzt bei 130° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_8$.

2. Säuren $C_4H_6O_6 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H$.

1. **Gewöhnliche oder Rechtsweinsäure.** *Vorkommen.* Sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden: in den Trauben, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* 113, 1), neben Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) geben bei der Oxydation mit Salpetersäure Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Stärke und Glukose (? — KILIANI, *A.* 205, 175) geben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxaläther (DEBUS, *A.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?). — *Darstellung.* Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensafte gelöst enthalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der rohe Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit

Kreide gekocht, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht. $2K.C_4H_5O_6 + CaCO_3 = Ca.C_4H_4O_6 + K_2.C_4H_4O_6 + CO_2 + H_2O$. Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle Weinsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Dieser wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen (Fig. 45). Spec. Gew. = 1,764 (SCHIFF, *A.* 113, 189). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Weinsäure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

Fig. 45.

Fig. 46.

Es lösen 100 Thle. Wasser an Links- oder Rechtsweinsäure bei:

0° 115,04 Thle.	35° 165,72 Thle.	70° 243,66 Thle.
5° 120,0 „	40° 176,0 „	75° 258,05 „
10° 125,72 „	45° 185,06 „	80° 273,33 „
15° 132,20 „	50° 195,0 „	85° 289,50 „
20° 139,44 „	55° 205,83 „	90° 306,56 „
25° 147,44 „	60° 217,55 „	95° 324,51 „
30° 156,20 „	65° 230,16 „	100° 343,35 „

(LEIDIE, *Fr.* 22, 269.)

Die kalt gesättigte, wässerige Weinsäurelösung wird durch Zusatz des halben Volumens Vitriolöl gefällt (GROSJEAN, *Soc.* 43, 336).

Spec. Gew. der wässerigen Weinsäurelösung bei 15°. 100 Thle. Lösung enthalten pTheile Weinsäure:

SCHIFF (*A.* 113, 189)	p	33	22	14,7	11	7,3	3,7	
	Spec. Gew.	1,1654	1,1062	1,0690	1,0511	1,0337	1,0167	
GERLACH (*J.* 1859, 44)	p	10	20	30	40	50	57,9	
	Spec. Gew.	1,0469	1,0969	1,1505	1,2079	1,2696	1,3220	
MAISCH.	Bei 16° p	1	2,5	5	10	20	40	57,75
	Spec. Gew.	1,0044	1,0114	1,023	1,047	1,097	1,209	1,325.

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF). 100 Thle. einer Lösung in Aether halten 0,393 Thle.; in Alkohol von 90% 29,146 Thle.; in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). — Eine Lösung von pGramm Weinsäure in 100 ccm wässeriger Lösung von 15° dreht die Polarisationsebene des Lichts nach rechts: $[\varrho]_D = 15{,}06 - 0{,}131.\ p$. (LANDOLT, *B.* 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 164. Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169. Molekularbrechungsvermögen = 45,78 (ber. = 45,80) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357). Verbrennungswärme für 1 g = 1,745 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 302). — Verhalten gegen Borsäure: SCHEIBE, *J.* 1879, 638. Weinsäure ist stark pyroelektrisch.

Weinsäure schmilzt bei 135° (SCHIFF, *A.* 125, 133), dabei in die isomere Metaweinsäure übergehend. Auch beim Eindampfen der wässerigen Weinsäurelösung entsteht (etwas) Metaweinsäure; diese geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, sehr langsam in der Kälte, wieder in Weinsäure über (GROSJEAN, *Soc.* 43, 334). Bei 140—150° entweicht

$^1/_2$ Mol. Wasser, und es entsteht Ditartrylsäure $C_8H_{10}O_{11}$, die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich in unlösliches Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$, Essigsäure und Uvinsäure $C_7H_8O_3$. Daneben treten CO, CO_2, Aldehyd, Aceton, Ameisensäure und andere Körper auf (Völckel, *A.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge **Dipyrotartraceton** $C_8H_{12}O_2$ (Bourgoin, *Bl.* 29, 309). [Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Dampfdichte = 5,18 (ber. = 4,84). Aeufserst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiten.] Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei der Destillation von 3 Thln. Weinsäure mit 1 Thl. Glaspulver erhält man 3,4 % Brenztraubensäure, 0,8 % Brenzweinsäure, 0,16 % Ameisensäure und sehr kleine Mengen Milchsäure, Essigsäure und Formaldehyd (L. Liebermann, *B.* 15, 428). Bei der trockenen Destillation von Seignettesalz mit Kalk werden Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol gebildet (Freydl, *M.* 4, 150). Bei mäfsigem Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin entstehen weinsaure Glycerinester; bei stärkerem Erhitzen (auf 140°) und darauf folgendem Destilliren werden wesentlich CO_2 und Brenztraubensäureglycid $C_3H_3O_3.C_3H_5O$ gebildet; gleichzeitig treten etwas Akroleïn und freie Brenztraubensäure auf (Jowanowitsch, *M.* 6, 476). — Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (Dessaignes, *A. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit $^1/_{10}$ Thl. Wasser auf 175° entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei 165° wird mehr von der letzteren Säure gebildet (Jungfleisch, *J.* 1872, 515). — Bei der Oxydation von Weinsäure (mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure) entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle: aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (Claus, *B.* 8, 950). — Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (Kekulé, *A.* 131, 88; Bourgoin, *Bl.* 11, 405). $C_4H_6O_6 = C_2H_4O_2 + 2CO_2 + H_2$. — PCl_5 erzeugt Chlorfumarsäurechlorid: I. $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2(COCl)_2 + 4POCl_3 + 4HCl$ und II. $C_2H_2Cl_2(COCl)_2 = C_2HCl(COCl)_2 + HCl$. Ebenso entsteht aus Weinsäureester und PCl_5 Chlorfumarsäureester. — Weinsäure mit Vitriolöl erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen CO und CO_2 bestehend (Vangel, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6—7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur CO und zuletzt etwas CO_2. Gleichzeitig entstehen Glykolsäure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (Bourchardat, *Bl.* 34, 495). — Die Weinsäure ist zweibasisch-vieratomig. Die Wasserstoffatome der beiden an CH gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle (Zn, Pb.) vertreten. Dafür verbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd und anderen Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten (Staedeler, Krause, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden CH(OH)-Gruppen durch (1 Atom) Kupfer vertreten, z. B. $C_2H_2(O_2.Cu).(CO_2K)_2$. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalkes werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (Fitz, *B.* 12, 476), Propionsäure (Dumas, Malaguti, Leblanc, *A.* 64, 329), Buttersäure (Limpricht, Uslar, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnissbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen CO_2, Bernsteinsäure und daneben blos Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (Koenig, *B.* 14, 211).

Reaktionen der Weinsäure. Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlensäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt beim Kochen gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag; in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entseht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (Barfoed, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobaltihexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) $CoCl_3.6NH_3$ (1 Thl. Salz in 12 Thln. H_2O) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und

dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* 7, 349). — Versetzt man eine Lösung von freier Weinsäure oder von weinsaurem Alkali mit einem Eisenoxydulsalz, dann mit 1—2 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und endlich mit überschüssigem Alkali, so entsteht eine violette Färbung (Unterschied von Citronensäure u. s. w.) (FENTON, *Fr.* 21, 123).

Bestimmung der Weinsäure (und Citronensäure) in Fruchtsäften, Weinsein u. s. w.: FLEISCHER, *Fr.* 12, 328; in der Weinhefe: OLIVERI, *G.* 14, 453.

Bestimmung der Weinsäure, des Weinsteins und Kalis im Wein: BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409. Bestimmung von Weinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure im Wein: C. SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 539.

Bei der Werthbestimmung des Weinsteins durch Glühen desselben und Titriren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen, und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.* 7, 149). Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29, 451. Bestimmung der Gesammtweinsäure im rohen Weinstein u. s. w.: *Fr.* 22, 270. Bestimmung des Kaliumbitartrates im rohen Weinstein und der Weinhefe: KLEIN, *Fr.* 24, 379. — Werthbestimmung des weinsauren Kalkes: WEIGERT, *Fr.* 23, 357.

Anwendung der Weinsäure: in der Medicin (Brausepulver), Färberei (Aetzbeize für Türkisch-Roth).

Brechungsvermögen der neutralen weinsauren Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350.

$NH_4.C_4H_5O_6$. Löslich in 45,6 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF). $[\varrho]_D = 25{,}65°$ (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von 15° (PASTEUR, *J.* 1853, 417). — $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Monokline Säulen; krystallisirt bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566 (SCHIFF, *A.* 112, 89), = 1,523 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen $[\varrho]_D = 34{,}26°$ (LANDOLT, *B.* 6, 1076). — Weinsaures Hydroxylamin $(NH_3O)_2.C_4H_6O_6$. Sehr dünne Blätter (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.C_4H_5O_6 + H_2O$. Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47). $[\varrho]_D = 27{,}43°$ (LANDOLT). — $Li_2.C_4H_4O_6$. $[\varrho]_D = 35{,}84°$ (LANDOLT). — $Na.C_4H_5O_6 + H_2O$. Rhombische Säulen (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 88). $[\varrho]_D = 23{,}95°$ (LANDOLT). — $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUIGNET). Löslich in 3,46 Thln. Wasser von 6°; in 2,28 Thln. bei 24°; in 1,75 Thln. bei 38°; in 1,5 Thln. bei 42,5° (OSANN). $[\varrho]_D = 30{,}85°$ (LANDOLT). Spec. Gew. der wässerigen Lösung (bei 19,5°).

Thle. wasserhaltiges Salz in 100 Thln. Lösung	5	10	15	20
Spec. Gew.	1,030	1,060	1,093	1,125

(KREMERS, *Fr.* 8, 291). $Na.NH_4.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen (Fig. 46 S. 670). Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH, *A.* 44, 288), = 1,587 (SCHIFF). $[\varrho]_D = 32{,}65°$ (LANDOLT). 100 Thle. einer wässerigen Lösung bei 0° halten 21,2 Thle. krystallisirtes Doppelsalz (PASTEUR, *J.* 1849, 309). Hemiëdrie der Krystalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer übersättigten Lösung des letzteren Salzes wird durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniaknatrium dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linksweinsäure, so wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, *J.* 1866, 404). — $Na.Li.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (DULK).

$K.C_4H_5O_6$ (Weinstein). *Vorkommen.* In den Weintrauben und Tamarinden. — *Darstellung.* Der beim Gähren des Mostes sich absetzende Weinstein ist stark verunreinigt. Durch Lösen in heifsem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit Eiweifs wird er gereinigt. Er enthält dann noch weinsauren Kalk, von dem man ihn durch Umkrystallisiren aus heifsem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle SCHABUS, *J.* 1850, 377; COOKE, *J.* 1880, 805). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUIGNET). 100 Thle. Wasser lösen:

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Thle. I	0,32	—	0,40	—	0,57	—	0,90	—	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
II	0,244	0,300	0,370	0,453	0,553	0,670	0,805	0,960	1,130	—	—	—	—	—	—
III	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710						
IV	0,370	—	0,376	0,411	—	0,843	1,020	1,281	1,450	1,931	2,475	3,160	4,050	—	5,850

I nach ALLUARD, *J.* 1864, 94; II nach CHANCEL, *J.* 1865, 830. III giebt die Löslichkeit des Weinsteins in Wasser mit 10,5% Alkohol an, nach CHANCEL. IV zeigt an, wie viel Gramm Weinstein in 100 ccm wässeriger Lösung enthalten sind (BABO, PORTELE, *Fr.* 22, 109). Nach KISSEL (*Fr.* 8, 410) löst sich 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10°; in 203,1 Thl. von 15°; in 162,1 Thl. von 22°; — 1000 ccm einer Lösung in sechsprocentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g Weinstein; in achtprocentigem Alkohol 2,781; in neunprocentigem 2,647; in zehnprocentigem 2,489; in zwölfprocentigem 2,253 g Weinstein. Weinsäure vermindert die Löslichkeit in zehnprocentigem Alkohol bedeutend, Essigsäure sehr wenig. Löslichkeit des Weinstein in verschiedenen Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 29, 50. — $[\varrho]_D = 22{,}61$ (LANDOLT). — Anwendung des Weinsteins: in der Medicin (Cremor tartari), Färberei, zum Verzinnen, Darstellen von schwarzem und weifsem Fluss. — $K_2.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN, *A.* 64, 358). Monokline Krystalle (PASTEUR; MARIGNAC, *J.* 1855, 472). RAMMELSBERG (*J.* 1855, 472) erklärt die Krystalle für rhombisch. Spec. Gew. = 1,973 (SCHIFF), = 1,960 (BUIGNET). Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 19,5° (KREMERS):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	15	25	35	45	55	65
Spec. Gew.	1,032	1,097	1,170	1,249	1,335	1,426	1,533

Siedepunkt der wässerigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 35. Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2°; in 0,66 Thln. bei 14°; in 0,63 Thln. bei 23°; in 0,47 Thln. Wassser bei 64° (OSANN). $[\varrho]_D = 28{,}48°$ (LANDOLT). — Wird in der Medicin angewandt.

$K.NH_4.C_4H_4O_6$. Monokline Krystalle (DULK; DUMAS, PIRIA). Spec. Gew. = 1,700 (SCHIFF). $[\varrho]_D = 31{,}11°$ (LANDOLT). — $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Rhombische Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 251). — $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (Seignettesalz, Rochellesalz). Wurde 1672 vom Apotheker SEIGNETTE in La Rochelle entdeckt. Grofse rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,767 (SCHIFF) = 1,790 (BUIGNET). Das krystallisirte Salz löst sich in 1,70 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* 53, 234). Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 19,5° (KREMERS):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	10	20	30	40	50	55
Spec. Gew.	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

$[\varrho]_D = 29{,}67°$ (LANDOLT). Molekularbrechungsvermögen = 79,12 (ber. = 78,87) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357). — Anwendung: in der Medicin (gelindes Abführmittel). — $Rb.C_4H_5O_6$ (ALLEN, *J.* 1862, 122). Rhombische Prismen (COOKE, *J.* 1864, 390; *J.* 1880, 805). Löslich in 84,5 Thln. Wasser von 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium). — $Rb.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125). — $Cs.C_4H_5O_6$ (ALLEN). Rhombische Krystalle (COOKE). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. siedendem Wasser.

$Be.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). — $Be.K_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. — $Mg(C_4H_5O_6)_2$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 1,893 Thle. Salz. — $Mg.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DULK). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,81 Thle. Salz. $[\varrho]_D = 35{,}86°$ (LANDOLT). — $Mg_2.C_4H_2O_6 + 3H_2O$. Aus Magnesialösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (MAYER, *A.* 101, 166). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thl. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, leichter in Ammoniaksalzen. — $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$ (DULK). Monokline Krystalle. — $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (DULK). — $Ca(C_4H_5O_6)_2$ (DULK). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. *Vorkommen.* In den Sennesblättern, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaëder (PASTEUR; RAMMELSBERG; HINTZE, *A.* 226, 201). 1 Thl. löst sich in 350 Thln. kochenden und in 1210 Thln. kalten Wassers (CASSELMANN, *J.* 1855, 475); 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von 15° (MOHR, *J.* 1865, 393). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2800 Thln. kalten Wassers (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsauren Alkalien und in Ammoniaksalzen (BRETT, *A.* 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich beim Digeriren mit Gyps nach der Gleichung um: $CaSO_4 + KC_4H_5O_6 = Ca.C_4H_4O_6 + KHSO_4$ (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, *J.* 1865, 830). — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). Krystallisirt mit $3H_2O$ monoklin (MARIGNAC, *J.* 1859, 286). — $Sr(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC). — $Sr.Na_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. Löslich in 1,4 Thln. Wasser von 15,6° (DULK). — $Sr.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz

löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln. Wasser (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1859, 288). — $Ba.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Ba.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (DULK). — $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, *A.* 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, *J.* 1866, 401). Krystallmehl. — $Zn_2.C_4H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$Na(BO).C_4H_4O_6$; — $Na_2(BO)C_4H_3O_6$; — $Na_2(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE, *J.* 1869, 540). — $K(BO).C_4H_4O_6$. Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt beim Neutralisiren mit Potasche $K_2(BO).C_4H_3O_6$ (bei 120°) (DUVE). — $K_2(BO)_2.C_4H_2O_6$ (bei 120°). Aus $K_2.C_4H_4O_6$, Borsäure und Weingeist (DUVE). — $K_2(BO).C_4H_3O_6 + Na(BO).C_4H_4O_6$ (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer mit Weinstein versetzten Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. — $Ba(BO).C_4H_3O_6$ (bei 100°); — $Ba(BO)_2C_4H_2O_6$ (DUVE). — $Yt(C_4H_4O_6)_2(OH) + 3H_2O$ (?) (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). — $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 202); hält $9H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$. Niederschlag. Verliert bei 100° $4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Tl.C_4H_5O_6$. Weniger leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, *A.* 126, 77). — $Tl_2.C_4H_4O_6$ (K.). — $Sn.C_4H_4O_6$. In Wasser lösliche Krystalle (BOUQUET, *A.* 64, 278). — $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$ (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). — $Pb.C_4H_4O_6$. Aus Bleiacetat oder Bleinitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). — $Pb_2.C_4H_2O_6 + H_2O$. Beim Kochen der Lösung des Salzes $Pb.C_4H_4O_6$ in Ammoniak (ERDMANN, *A.* 21, 14). Entsteht auch bei acht- bis zwölfstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, *J.* 1860, 261; FRISCH, *J.* 1866, 400). Verliert bei 130° das Krystallwasser (SCHIFF, *J.* 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure und in Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. — $Pb_3(C_4H_3O_6)_2$. Bei drei- bis vierstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH). — $(OH)_4.Th_3(C_4H_4O_6)_4 + 5H_2O$ (?) (CLÈVE, *Bl.* 21, 122). — $Th_2.K_2(C_4H_4O_6)_3$ (CLÈVE).

$(NH_4)(AsO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung*: Durch Lösen von As_2O_3 in kochendem $NH_4.C_4H_5O_6$ (MITSCHERLICH; WERTHER, *J. pr.* 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1859, 288). — $2[Sr(AsO)_2(C_4H_4O_6)_2] + NH_4.NO_3 + 12H_2O$. Grofse rhombische Krystalle (MARIGNAC). — Weinsaure Antimonoxydsalze: EVANS, *J.* 1883, 1085. — $Sb(C_4H_5O_6)_3 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2381). Aus der wässerigen Lösung wird, durch Alkohol, das Salz $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ gefällt (C., E.). Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. — $(SbO)_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). Körniger Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in $Sb(SbO).C_4H_2O_6$ über. — $Sb.(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$ (?). Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, *A.* 64, 282). Rhombische, zerfliefsliche Krystalle. Geht bei 160° in $Sb(C_4H_2O_5)_2H$ über (?). — Eine Verbindung $SbO.C_4H_5O_6 + H_2O$ entsteht beim Zerlegen des Antimonoxydbaryumsalzes durch H_2SO_4 (CLARKE, STALLO, *B.* 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen $Sb(OH)_3$ ab. — $NH_4(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ (BERLIN, *A.* 64, 359). — $Na.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $3Na_2.C_4H_4O_6 + 2Sb(OH)_3 + 3H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2385). — $K.(SbO)C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O = KO.Sb(C_4H_4O_6) + \frac{1}{2}H_2O$ (CLARKE, STALLO) $= O\left\langle\begin{matrix} Sb.C_4H_4O_6.K \\ O \\ Sb.C_4H_4O_6.K \end{matrix}\right. + H_2O$ (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2386). (Brechweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) *Darstellung.* Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Fällen von $SbCl_3$ mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und 50 Thln. Wasser. — Rhombische Oktaëder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, *A.* 26, 132) und geht bei 200—220° in $K.Sb.C_4H_2O_6$ über (DUMAS, PIRIA). Hierbei tritt keine Veränderung der Weinsäure ein. Das getrocknete Salz ist $\begin{matrix} CO_2K.C_2H_2O_2 \\ CO_2 \end{matrix}\Big\rangle Sb$ (SCHIFF). Spec. Gewicht des wasserhaltigen Brechweinsteins = 2,607 (SCHIFF), = 2,588 (BUIGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. bei 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. Spec. Gewicht der wässerigen Brechweinsteinlösung bei 17,5° (STREIT, *Fr.* 22, 110): mit 0,5% Brechweinstein = 1,005; 1% = 1,007; 1,5% = 1,009; 2% = 1,012; 2,5% = 1,015; 3% = 1,018; 3,5% = 1,022; 4% = 1,027; 4,5% = 1,031; 5% = 1,035; 5,5% = 1,038; 6% = 1,041. — $K(SbO).C_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (KNAPP, *A.* 32, 76). — $K(SbO).C_4H_4O_6 + 3K.C_4H_5O_6$ (KNAPP). — $2K(SbO).C_4H_4O_6 + Na.NO_3$ (MARTENSON, *J.* 1869, 539). — $Rb.(SbO).C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, *J.* 1863, 184). — $Be_3Sb_2.(C_4H_2O_6)_3$ (TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 277). — $4Ca(SbO)_2.(C_4H_4O_6)_2 +$

$Ca(NO_3)_2 + 6H_2O$ (MARIGNAC, *J.* 1859, 287). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 334). — $Sr(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + Sr(NO_3)_2 + 12H_2O$ (KESSLER). Krystallisirt hexagonal (MARIGNAC). — $Ba(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2^1/_2H_2O$ (DUMAS, PIRIA; BERLIN). — $Cd.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 328). — $Pb.(SbO)_2(C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$ (DUMAS, PIRIA). — $Di_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). — $Bi_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ (SCHNEIDER, *A.* 88, 260). — $Bi.K.C_4H_2O_6$ (bei 100°) (SCHWARZENBERG, *A.* 61, 244). Giebt beim Fällen mit Wasser ein basisches Salz $BiK.C_4H_2O_6 + Bi(BiO).C_4H_2O_6$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401).

$(OH)Cr(C_4H_4O_6) = C_4H_5(CrO)O_6$ (bei 130°) (SCHIFF, *A.* 125, 145). Violette Flocken, die über H_2SO_4 dunkelblau werden. Geht bei 220° in $C_4H_3CrO_6$ über. — $K(CrO).C_4H_4O_6 + 3^1/_3H_2O$ (MALAGUTI, *A.* 48, 244). — $UrO.(C_4H_4O_6)$(?) (RAMMELSBERG, *A.* 48, 236). — $(UrO_2).C_4H_4O_6 + 3H_2O$ (PELIGOT, *A.* 56, 231). — $K_2.(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2$ (bei 200°) (FRISCH, *J.* 1866, 401). — $(SbO)_2(UrO_2)(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$ (PELIGOT). — $Mn.K_2.(C_4H_4O_6)_2 + xH_2O$(?) (SCHABUS, *J.* 1854, 396). — $(MnO).K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ (DESCAMPS, *Z.* 1870, 317). — $Fe.C_4H_4O_6$. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen, 0,877 Thle. Salz (DULK, *A.* 2, 62). *Darstellung:* MÉHU, *J.* 1873, 569. — $Fe_2(C_4H_4O_6)_3$ (DULK). Verhalten: LUDWIG, *J.* 1861, 434. — $(FeO)_2.(NH_4)_2.(C_4H_4O_6)_2 + 3H_2O$(?) (MÉHU). — $(FeO).K.C_4H_4O_6$ (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, *A.* 34, 204). — $Fe'''.K.C_4H_2O_6$ (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz. J.* 25, 336. — Der officinelle, zu Stahlbädern benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch Digeriren von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich weinsaures Eisenoxydulkalium. — $5NH_3.CoCl(C_4H_5O_4)_2 + 2^1/_2H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 18, 239). — $Ni.K_2(C_4H_4O_6)_2$ (bei 100°) (FABIAN, *A.* 103, 248). — $Cu.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Durch Fällen von Kupferlösung mit neutralem weinsaurem Alkali (DUMAS, PIRIA). Hellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers (WERTHER, *A.* 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe Verbindung $Cu.C_4H_4O_6 + 4NH_3$ ab. Diese Verbindung geht bei 110° in $Cu.C_4H_4O_6 + 2NH_3$ und bei 150° in $Cu.C_4H_4O_6$ über (SCHIFF, *A.* 123, 46). — $Cu_2.C_4H_2O_6 + Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 7H_2O$ (WERTHER). — Weinsaures Kupferoxydkali und Chlor: MILLON, *J.* 1862, 216. — $Ag.(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$ (DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 90). Diamantglänzende trimetrische Krystalle. Löslich in 100 Thln. siedendem und etwas weniger als 500 Thln. Wasser von 15° (COOKE, *J.* 1880, 805).

Monomethylester (Methylweinsäure) $C_5H_8O_6 = C_4H_5O_6.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Weinsäure mit Holzgeist (GUERIN, *A.* 22, 248). — Säulen. — $K.CH_3.C_4H_4O_6$ (GUERIN; DUMAS, PIRIA, *A.* 44, 83). — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2$ (GUERIN; DUMAS, PELIGOT).

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. *Darstellung.* Ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit HCl gesättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockene Luft geleitet und der Rückstand, unter stark vermindertem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in gleicher Weise mit Holzgeist und HCl behandelt und der gebildete Ester endlich im Vakuum fraktionnirt (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr lange flüssig. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 280°; 163° bei 23 mm. Siedep.: 158,5° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande); = 1,3284 bei 20°; = 1,2500 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ bei 20° = + 2,142 (im flüssigen Zustande), bei 100° = + 5,996 (PICTET). Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol.

Monoäthylester (Aethylweinsäure) $C_6H_{10}O_6 = C_4H_5O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von Weinsäure in gleich viel kochenden absoluten Alkohols in einer Retorte bei 60—70° auf $^2/_3$ verdunsten, verdünnt mit Wasser und lässt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr zerfließliche Säulen. Schmelzp.: 90°. — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in 0,94 Thln. Wasser von 23,5°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 23°; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 150). — $Ag.\bar{A}$ (GUERIN).

Diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie der Dimethylester (ANSCHÜTZ, PICTET; vgl. LANDOLT, *A.* 189, 324). — Flüssig. Siedep.: 280°; 162° bei 19 mm (A., P.). Siedep.: 157° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.); 1,2059 bei 20°; 1,1279 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D$ = + 7,659 bei 20°; = 13,291 bei 100° (PICTET). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in absolutem Alkohol entsteht das Natriumsalz des Monoäthylesters und wenig einer Säure $C_4H_8O_5$ (?) (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: PERKIN, *A. Spl.* 5, 293. Zinkäthyl wirkt heftig ein und liefert ein amorphes Salz $Zn.O_2.C_2H_2.(CO_2.C_2H_5)_2$ (MULDER, MEULEN, *B.* 14, 918).

Dinormalpropylester $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$. Flüssig. Siedep.: 303°; 181° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17°. $[\alpha]_D = +12,09$ (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1177). Spec. Gew. = 1,1344 bei 20°; = 1,0590 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). $[\alpha]_D = +12,442$ bei 20°; $= +17,11$ bei 100° (PICTET).

Diisopropylester $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$. Flüssig. Siedep.: 275°. Spec. Gew. = 1,1300 bei 20°; = 1,0537 bei 100°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +14,886$ bei 20°; $= +18,821$ bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856).

Diisobutylester $C_{12}H_{22}O_6 = C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$. Schmelzp.: 68°. Siedep.: 323—325°; 197° bei 23° mm (PICTET, *B.* 14, 2790). Spec. Gew. = 1,0145 bei 100°. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +19,874$ bei 100° (P., *J.* 1882, 856).

Monoisoamylester (Isoamylweinsäure) $C_9H_{16}O_6 = C_4H_5O_6 . C_5H_{11}$. *Bildung.* 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. Fuselöl werden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, *A.* 91, 314; vgl. BALARD, *A.* 52, 314). — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. — $K.C_5H_{11}.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Glycerinweinsäure $C_7H_{12}O_8 = C_3H_5(OH)_2.C_4H_4O_4(OH)O$. *Bildung.* Bei 40stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, *J.* 1859, 500). — Einbasische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

Glycerindiweinsäure $C_{11}H_{16}O_{13} = C_3H_5(OH).(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge Wasser auf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

Epiglycerindiweinsäure $C_{11}H_{14}O_{12} = C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_3$. *Bildung.* Aus Weinsäure und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

Glycerintriweinsäure $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

Erythritweinsäure $C_{12}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2.(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$. *Bildung.* Aus Erythrit $C_4H_{10}O_4$ und Weinsäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 84). — Dreibasische Säure. — $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$.

Quercitweinsäure $C_{22}H_{32}O_7$. *Bildung.* Aus Quercit und Weinsäure bei 120° (BERTHELOT, *Chim. org.* 2, 220). — *Darstellung.* Wie bei Mannitweinsäure. — $Ca_3.C_{22}H_{26}O_7 + 2H_2O$ (bei 110°).

Pinitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pinit mit Weinsäure auf 110—120° (BERTHELOT). — $Ca_3.C_{30}H_{30}O_{35}$ (bei 110°).

Mannitweinsäure $C_{30}H_{36}O_{35}$. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure im offenen Gefäfse auf 100—120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und $CaCO_3$ in der Kälte, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Alkohol, das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich, beim Verseifen mit Aetzkalk, in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit.

$C_{30}H_{30}O_{35}.Mg_3 + 4MgO + 30H_2O$. — $C_{30}H_{30}O_{35}.Ca_3 + 6H_2O$. Weifses Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Dulcitweinsäure $C_{14}H_{20}O_{15}$. *Darstellung.* Wie Mannitweinsäure (BERTHELOT, *J.* 1857, 506). — $Ca(C_{14}H_{19}O_{15})_2 + 4H_2O$ (bei 110°).

Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure) $C_4H_4N_2O_{10} = (NO_3)_2.C_2H_2(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man löst pulverige Weinsäure in $4^1/_2$ Thln. rauchender Salpetersäure, schüttelt die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Niederschlag auf porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkältet sofort auf 0° und krystallisirt sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; DEMOLE, *B.* 10, 1789; KEKULÉ, *A.* 221, 245).

Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon einige Grade über 0°, dabei CO_2 und NO entwickelnd und in Oxalsäure und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,925) entsteht Tartronsäure. Bei mehrtägigem Stehen einer mit rohem Aethylnitrit (Lösung von HNO_2 in Alkohol) versetzten ätherischen Nitroweinsäurelösung entsteht Dioxyweinsäure $C_4H_6O_8$. Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsäure übergeführt. — $NH_4.C_4H_3N_2O_{10}$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_{10} + H_2O$ (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306).

Diäthylester $C_8H_{12}N_2O_{10} = C_4H_2(NO_2)_2O_6.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Lösen von Weinsäurediäthylester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Spec. Gew. bei 15° (im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelammonium) in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

Acetylweinsäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = (CO_2.C_2H_5).CH(O.C_2H_3O).CH(OH).CO_2$.

C_2H_5. *Bildung.* Aus Weinsäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

Diacetylweinsäure $C_8H_{10}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_2H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid $C_8H_8O_7$ (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dasselbe löst sich langsam in Wasser, dabei in Diacetylweinsäure übergehend. — Zerfliefsliches Gummi, das schon beim Kochen der wässerigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge, in Essigsäure und Weinsäure gespalten wird. Erstarrt unter 0° amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in $CHCl_3$ und Benzol (PICTET, *J.* 1882, 855). — Die Salze sind äufserst leicht löslich (PERKIN). Die Lösungen der Säure und Salze sind linksdrehend. Für die Lösung von 17,95 g Säure in 100 ccm Wasser ist bei 22° $[\alpha]_D = -23,04°$ und für die Lösung von 3,76 g Säure in 100 ccm Wasser ist bei 22° $[\alpha]_D = -19,32°$ (PICTET).

$K.C_8H_9O_8$ (bei 100°). — $Ca.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ba.C_8H_8O_8$ (bei 100°). Aeufserst leicht lösliche, zerfliefsliche Nadeln. — $Cu.C_8H_8O_8$ (bei 100°). — $Ag_2.C_8H_8O_8$.

Anhydrid $C_8H_8O_7 = \begin{matrix} C_2H_3O.O.CH.CO \\ C_2H_3O.O.CH.CO \end{matrix}\!>\!O$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ); 126—127° (PERKIN); 125—129° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Zerfliefst an feuchter Luft zu Diacetylweinsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas löslich in Benzol. Rechtsdrehend; für die Lösung von 2 g in 100 ccm Benzol ist $[\alpha]_D = +58,69°$ und für die Lösung von 1 g in 100 ccm ist $[\alpha]_D = +63,08°$ (PICTET, *J.* 1882, 856).

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_3O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_2H_3O_2$. Schmelzp.: 103° (PICTET, *B.* 14, 2790). Linksdrehend; für die Lösung von 3,566 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 18° $[\alpha]_D = -14,23°$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O)_2C_4H_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Weinsäure-Diäthylester und 2 Mol. Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 129, 187). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 63,5° (W.); 67° (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285). Siedep.: 288,5° (kor.) bei 726,7 mm; 294—298° (PERKIN). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 291—292° (PICTET, *B.* 14, 2790). Rechtsdrehend; für die Lösung von 23,64 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 17° $[\alpha]_D = +1,02°$ (PICTET, *J.* 1882, 857). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol. Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kalilauge bewirkt erst nach mehrstündigem Kochen völlige Spaltung.

Dipropylester $C_{14}H_{22}O_8 = C_8H_8O_8(C_3H_7)_2$. Schmelzp.: 31°; Siedep.: 313° (PICTET, *B.* 14, 2790). Rechtsdrehend; für die Lösung von 7,855 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 14° $[\alpha]_D = +7,04$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diisobutylester $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_8O_8(C_4H_9)_2$. Flüssig. Siedep.: 322—326° (PICTET, *B.* 14, 2790). Rechtsdrehend; für die Lösung von 13,56 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 14° $[\alpha]_D = +10,51°$ (PICTET, *J.* 1882, 857).

Succinylweinsäuretetráthylester $C_{20}H_{30}O_{14} = C_4H_4O_2[O.C_2H_2(OH)(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus 2 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäure-Diäthylester (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285). — Nicht flüchtiges Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Metaweinsäure $C_4H_6O_6$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 508; vgl. ERDMANN, *A.* 21, 9).

Glas- oder gummiartig, zerfliefslich. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung giebt beim Verdunsten im Exsiccator Krystalle von Weinsäure. Zweibasisch. Die Salze gehen beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in Tartrate über.

$NH_4.C_4H_5O_6$. Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht Kalksalze. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Körnig-krystallinisch.

Anhydride der Weinsäure. a. **Ditartrylsäure** (Tartralsäure) $C_8H_{10}O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 140—150°. $2C_4H_6O_6 = C_8H_{10}O_{11} + H_2O$ (FRÉMY, *A.* 29, 144; 78, 308; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 508; SCHIFF, *A.* 125, 129). Bei eintägigem Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf 160—170° (SCHIFF).

Amorph, äufserst zerfliefslich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in Berührung in Weinsäure über. Zweibasische Säure. Man erhält die Salze durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Fällen mit Alkohol oder auch durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig; sie gehen bei 150—160° in saure metaweinsaure, beim Erhitzen mit Wasser in saure weinsaure Salze über.

Salze: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_8O_{11}$. Schwer löslich. — $Pb.C_8H_8O_{11}$. Unlösliches Pulver. — $Cu.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_8O_{11}$. Leicht löslich.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_{11} = C_8H_8O_{11}(C_2H_5)_2$. Aus Weinsäure-Diäthylester und Tartrel-

säure bei 120° (SCHIFF). — Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässerige Lösung geht schon bei mittlerer Temperatur allmählich in Weinsäure-Monoäthylester über.

b. **Tartrelsäure** (lösliches Weinsäureanhydrid) $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180° (FRÉMY; SCHIFF). — *Darstellung.* Man erhitzt Weinsäure über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in sechs Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufgebläht hat (GERHARDT, LAURENT).

Zerfliefsliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geht die Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden aus der Säure durch Versetzen mit Acetaten und Fällen mit Alkohol erhalten. Die in Wasser löslichen Salze gehen, beim Lösen in Wasser, in Ditartrylsäuresalze über, die unlöslichen (Ca-, Ba-, Cu-)Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäuresalze über.

Salze: SCHIFF. — $Ca(C_4H_3O_5)_2$. — $Ba(C_4H_3O_5)_2$. — $Pb(C_4H_3O_5)_2$. — $Cu(C_4H_3O_5)_2$.

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid** $C_4H_4O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure auf 180°, bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15—20 g Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach vier bis fünf Minuten aufgebläht erscheint und erhitzt dann einige Augenblicke auf 150° (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrelsäure, Ditartrylsäure und schliefslich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 439.

2. **Linksweinsäure.** *Bildung.* Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich beim Krystallisiren in das Doppelsalz der Rechts- und Linksweinsäure, die man mechanisch trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56). Darstellung von linksweinsaurem Ammoniak aus dem traubensauren Salze: JUNGFLEISCH, *J.* 1883, 1084.

Die Linksweinsäure gleicht völlig der Rechtsweinsäure. Sie hat dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linksweinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtsweinsäure (s. Fig. 47). Die Linksweinsäure ist entgegengesetzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisationsebene des Lichtes genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts. Mischt man koncentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linksweinsäure, so scheidet sich, unter Wärmeentwickelung, Traubensäure ab.

Fig. 47.

Fig. 48.

Die linksweinsauren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergehalt), verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgegengesetzte Hemiëdrie, Pyroelektricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von linksweinsaurem Natronammoniak (s. Fig. 48) krystallisirt nicht bei Berührung mit einem Krystall des rechtsweinsauren Salzes (GERNEZ, *J.* 1866, 400). Jenes Salz ist in Wasser etwas leichter löslich als das entsprechende Salz der Rechtsweinsäure (JUNGFLEISCH, *Bl.* 41, 223). Das saure Ammoniaksalz der Linksweinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Aepfelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 418). Linksweinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisirte Verbindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der beiden Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Chinchoninsalz der Rechtsweinsäure $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_7 + 4H_2O$ zusammengesetzt und leicht löslich in absolutem Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksweinsäure ist $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$ und löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. Gleicht ganz dem Rechtsweinsäure-Dimethylester. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 158° bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399).

3. **Traubensäure** $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Traubensaft. Wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des rohen Weinsteins aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterlauge. Wird diese, in bekannter Weise (mit $CaCO_3$ und $CaCl_2$), auf Weinsäure verarbeitet, so erhält man grofse durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweifsen Nadeln von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch Wasser, in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Traubensäure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selten im Traubensafte enthalten ist (JUNGFLEISCH, *Bl.* 21, 146). Bei Gegenwart von Thonerde erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 191). — *Bildung.* Durch Vermischen äquivalenter Mengen Rechts- und Linksweinsäure (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56). Beim Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester entsteht Traubensäuredimethylester (s. d.). Die Traubensäure entsteht auch beim Erhitzen von rechts- oder linksweinsaurem Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (PASTEUR, *J.* 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* 1863, 356). Auf diese Weise gehen nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man 30 Stunden lang je 30 g Weinsäure mit 3—4 ccm Wasser auf 175°, so geht fast alle Weinsäure in Traubensäure über (JUNGFLEISCH, *Bl.* 18, 203). Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Dulcit, Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, *J.* 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, Gummi (HORNEMANN, *J.* 1863, 381), Inulin (KILIANI, *A.* 205, 165) mit Salpetersäure. Schleimsäure, Lävulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zuckerarten liefern daneben Weinsäure. Bei der Oxydation von Fumarsäure $C_4H_4O_4$ mit Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; *A.* 226, 191; vgl. TANATAR, *B.* 12, 2293). Beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, *A. Spl.* 2, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 198; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure. (STRECKER, *Z.* 1868, 216). $C_2H_2O_2 + 2CNH + 2HCl + 4H_2O = C_4H_6O_6 + 2NH_4Cl$. Nach SCHÖYEN (*A.* 132, 168) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zerfliefsliche Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht in Wasser löst; vgl. STAEDEL, *B.* 11, 1752. Desoxalsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, *J.* 1861, 605). $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_6$. Die gebildete Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisirt ebenfalls triklin und unterscheidet sich nur in den Winkelverhältnissen (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157).

Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den Krystallwassergehalt und die trikline Krystallform. Sie ist in Wasser weniger löslich als Weinsäure: 1 Thl. der krystallisirten Säure löst sich in 4,84 Thln. Wasser von 20° (HORNEMANN, *J. pr.* 89, 299); in 48 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,809) (WALCHNER).

Es lösen 100 Thle. Wasser an Traubensäurehydrat:

bei 0°	9,23 Thle.	bei 35°	34,09 Thle.	bei 70°	99,88 Thle.
5°	11,37	40°	43,32	75°	111,81
10°	14,00	45°	51,16	80°	124,56
15°	17,07	50°	59,54	85°	138,19
20°	20,60	55°	68,54	90°	152,74
25°	24,61	60°	78,33	95°	168,30
30°	29,10	65°	88,73	100°	184,91

(LEIDIE, *Fr.* 22, 269).

Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gypswasser (Weinsäure nicht). Traubensaures Calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sogleich wieder gefällt. (Unterschied von Weinsäure). Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und traubensaure Salze sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak tritt aber Spaltung in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch einen Krystall von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak abgeschieden werden (GERNEZ, *Z.* 1866, 754). Bringt man in eine, mit Spuren von Phosphaten vermischte, Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von Penicillium glaucum, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linksweinsäure in der Lösung (PASTEUR, *J.* 1860, 250). Aus einer Lösung von trauben-

saurem Chinicin krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin; aus traubensaurem Cinchonicin krystallisirt zuerst linkweinsaures Salz. — Das Verhalten der Traubensäure in der Hitze und gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

Salze: FRESENIUS, *A.* 41, 1. Krystallform derselben: PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 3, 129. — $NH_4.C_4H_5O_6$. Monokline Krystalle, löslich in 100 Thln. Wasser von 20°. — $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen. — $Na.C_4H_5O_6 + H_2O$. Monokline Krystalle, löslich in 11,3 Thln. Wasser von 19°. — $Na_2.C_4H_4O_6$. Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 25°. — $K.C_4H_5O_6$. Leichter löslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von 19°; in 139 Thln. von 25°; in 14,3 Thln. von 100°. — $K_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1862, 305); krystallisirt nach PASTEUR (*A. ch.* [3] 24, 453) rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von 25°. — $Na.K.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln und Säulen. Nach DELFFS (*J.* 1850, 380) sind die Krystalle triklin. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Thln. Wasser von 6° (FRESENIUS, *A.* 53, 230). — $Mg.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. Löslich in 120 Thln. Wasser von 19°. — $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. Krystallpulver oder kleine Nadeln (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* 226, 197). — $Sr.C_4H_4O_6 + 4H_2O$. — $Ba.C_4H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochenden Wassers. — $Cd.C_4H_4O_6$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — Talliumsalz: KUHLMAN, PROVOSTAYE, *A.* 126, 77 und 79. — $Pb.C_4H_4O_6$ (bei 100° (BERZELIUS). — $Pb_2.C_4H_2O_6$ (KRUG, *J.* 1861, 367). — $(AsO)(NH_4).C_4H_4O_6 + ^1/_2 H_2O$. Löslich in 10,62 Thln. Wasser von 15° (WERTHER, *A.* 52, 307). — $(AsO).Na.C_4H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Löslich in 14,59 Thln. Wasser von 19°. — $(AsO).K.C_4H_4O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Löslich in 7,96 Thln. Wasser von 16° (WERTHER). — $(SbO).K.C_4H_4O_6 + ^1/_2 H_2O$ (LIEBIG, *A.* 26, 159). — $Mn.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ni.C_4H_4O_6 + 5H_2O$. — $Cu.C_4H_4O_6 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. — $Cu.Na_2.C_4H_2O_6 + 4H_2O$ (WERTHER). — $Ag_2.C_4H_4O_6$. Krystallschuppen, weniger löslich in Wasser als weinsaures Silber (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 133).

Monomethylester (Methyltraubensäure) $C_5H_8O_6 = C_4H_5O_6.CH_3$. Krystallisirt in Säulen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (GUÉRIN, *A.* 22, 252). — $K.CH_3.C_4H_4O_6 + ^1/_2 H_2O$. — $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$.

Dimethylester $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Wie Weinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Durch Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1398). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (BODEWIG, *J.* 1881, 715). Schmelzp.: 85°. Siedep.: 282° (A., P.); 158° bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399).

Monoäthylester (Aethyltraubensäure) $C_6H_{10}O_6 = C_4H_5O_6.C_2H_5$. Schiefe rhombische Säulen. Zerfließlich (GUÉRIN). — $K.C_2H_5.C_4H_4O_6 + H_2O$. — $Ba(C_2H_5.C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_2H_5.C_4H_4O_6$.

Diäthylester $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ (DEMONDSIR, *J.* 1851, 515). Siedep.: 157° bei 11,5 mm; die Dampfdichte entspricht der Formel $C_8H_{14}O_6$ (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399).

Salpetertraubensäure (Nitrotraubensäure) $C_4H_4N_2O_{10} = C_4H_4(NO_3)_2O_4$. Feine Prismen, unzersetzt löslich in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306). Wird von Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt.

Acetyltraubensäurediäthylester $C_{10}H_{16}O_7 = C_2H_3O.C_4H_3O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Traubensäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 286). — Oelig.

Diacetyltraubensäureanhydrid $C_8H_8O_7 = (C_2H_3O)_2C_4H_2O_5$. *Bildung.* Aus Traubensäure und Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); 122—123° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

Diacetyltraubensäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Traubensäurediäthylester und 2 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 286). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 50,5°. Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung.

4. **Inaktive Weinsäure** (Mesoweinsäure) $C_4H_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°, neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch $CaCl_2$ sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsaurem Kalk. Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen wenig Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch zweitägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (auch Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165°. Der Röhreninhalt giebt beim Verdunsten zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz: Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ (DESSAIGNES, *A. Spl.*

2, 245), Erythrit $C_4H_6(OH)_4$ (PRZYBYTEK, Ж. 12, 209; B. 17, 1412) oder von Glycerin (PRZYBYTEK, Ж. 13, 330) mit verdünnter Salpetersäure. Beim Zerlegen von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben Traubensäure (s. d.). Beim Behandeln von Diamidobernsteinsäure mit salpetriger Säure (LEHRFELD, B. 14, 1819). Bei der Oxydation von Maleïnsäure $C_4H_4O_4$ durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, B. 14, 713; vgl. TANATAR, B. 13, 1383). Bei der Oxydation von Lävulose (KILIANI, B. 14, 2530). Beim Kochen von Trichloracetyldibrompropionsäure mit Kalkwasser (KEKULÉ, O. STRECKER, A. 223, 189). $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H + 3H_2O = CHCl_3 + 2HBr + C_4H_6O_6$.

Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 140°. Sie krystallisirt in rektangulären Tafeln. Sie fällt nicht Gypslösung. Das saure Ammoniak- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Ihr Natronammoniaksalz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200°, bis $^1/_3$ der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, A. 136, 212); dasselbe geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, A. Spl. 2, 246; TANATAR. — Das saure und das neutrale Kaliumsalz sind amorph und in Wasser sehr leicht löslich (T.). — $K.C_4H_5O_6$. Kleine Nadeln (PRZYBYTEK, Ж. 12, 209; B. 17, 1414). — $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Verdünnt man eine Lösung des Salzes in HCl mit Wasser (80 ccm auf 1 g Salz), erhitzt zum Kochen, übersättigt mit siedendem NH_3 und säuert sofort mit verdünnter siedender Essigsäure an, so krystallisirt das Salz nach einigen Tagen in kleinen, triklinen Prismen aus (ANSCHÜTZ, A. 226, 199). 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). 100 g Eisessig lösen bei 18° 0,028 g und bei 100° 0,085 g Salz (PRZ.). — $Ba.C_4H_4O_6$ (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser (T.). $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.). — $Cd.C_4H_4O_6$ (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). — $Pb.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° das Krystallwasser (PRZYBYTEK). — $Ag_2.C_4H_4O_6 + H_2O$ (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylweinsäurediäthylester $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Mesoweinsäurediäthylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 48°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

3. Säuren $C_5H_8O_6$.

1. **Itaweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450; WILM, A. 141, 31). Beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, A. Spl. 1, 346).

Glasige, amorphe Masse, zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Itabrenztraubensäure $C_4H_6O_3$.

$Ca.C_5H_6O_6 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_6O_6$ (bei 110°). Löslich in Wasser. — $Pb.C_5H_6O_6 + H_2O$. Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_5H_6O_6$. Reichlich löslich in Wasser.

2. **Citraweinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure $C_5H_7ClO_5$ mit Baryt (CARIUS, A. 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycitrakonsäure $C_5H_6O_5$ für sich oder mit Wasser auf 120°, ebenso aus oxycitrakonsauren Salzen und Wasser bei 120° (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 432). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit 10 Thln. Wasser zwölf Stunden lang auf 110—120° (MORAWSKI, J. pr. [2] 10, 88).

Amorph, zerfliefslich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkalisalze sind amorph.

$Ba.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. $Pb.C_5H_6O_6$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. — $Pb_2.C_5H_4O_6 + H_2O$. — Das Silbersalz löst sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in NH_3 scheidet aber beim Kochen Silber ab.

4. Säuren $C_6H_{10}O_6$.

1. **Adipoweinsäure.** *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei 150° (GAL, GAY-LUSSAC, Z. 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether; viel leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich.

2. **Dioxyadipinsäure.** *Bildung.* Aus Dibromadipinsäure (aus Hydromukonsäure

$C_6H_8O_4$) und Silberoxyd (LIMPRICHT, *A.* 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und Aether. — $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ (bei 100°). Zerfließliches Krystallpulver.

3. **Dioxyadipinsäure** $CO_2H.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erwärmen des Anhydrides des Erythrits mit wasserfreier Blausäure auf 50—55° (PRZYBYTEK, *B.* 17, 1094; *Ж.* 17, 282). $C_4H_6O_2 + 2CNH = C_4H_6(OH)_2(CN)_2$. Das Nitril wird durch Aetzkali zerlegt. — Krystallisirt. Optisch-inaktiv. Sehr leicht löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Salze: PRZYBYTEK, *Ж.* 17, 282. — $K.C_6H_9O_6$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_6H_8O_6 + 4H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich. — $Pb.C_6H_8O_6 + 2H_2O$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag.

4. **Dioxypropylmalonsäure** $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Dibrompropylmalonsäure $C_3H_5Br_2.CH(CO_2H)_2$ (aus Allylmalonsäure und Brom bereitet) mit Baryt oder mit Ag_2O (HJELT, *A.* 216, 58). — Geht beim Abdampfen der wässerigen Lösung zum Theil in das Anhydrid (Lakton) $C_6H_8O_5$ über, welches aber beim Erwärmen mit Baryt, sich wieder in die Säure umwandelt. — $Ba.C_6H_8O_6$ (bei 110°). Amorph; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Flockiger Niederschlag.

Das Anhydrid $C_6H_8O_5$ liefert beim Neutralisiren mit $BaCO_3$ ein amorphes Salz $Ba(C_6H_7O_5)_2$ (bei 110°).

5. **Dimethylweinsäure** $\begin{matrix} CH_3.C(OH).CO_2H \\ CH_3.\dot{C}(OH).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure, neben Milchsäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 315). $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$. — *Darstellung.* Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granulirtes Zink und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch Salze abscheiden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung geht, das dimethylweinsaure Salz aber ungelöst bleibt.

Syrup. — $K.C_6H_9O_6$. Kleine sechsseitige Tafeln oderKrusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_6H_8O_6$. Lange Nadeln. — $Ba.C_6H_8O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Calciumsalz ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

6. **Diglykoläthylensäure** $CO_2H.CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Triäthylenglykol $C_6H_{14}O_4$ mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 351).

Syrup, erstarrt im Vakuum krystallinisch. Zweibasisch-zweiatomige Säure. — $K.C_6H_9O_6$. Blätter, in Wasser ziemlich löslich. — $Ca.C_6H_8O_6 + 3H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.C_6H_8O_6$. Krystallinisches Pulver.

7. **Säure** $C_6H_9ClO_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, in der Wärme (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Giebt beim Kochen mit Baryt Chlorbaryum und eine syrupartige Säure $C_6H_{10}O_7$.

Bei der Einwirkung von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure $C_6H_9JO_6$ zu entstehen (SCHÜTZENBERGER).

5. Chinasäure $C_7H_{12}O_6 = (OH)_4C_6H_7.CO_2H$. *Vorkommen.* In den ächten Chinarinden, an Kalk gebunden (HOFFMANN, *Crell's Ann.* 2, 314; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 59, 162). In der China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 144). Im Heidelbeerkraute (ZWENGER, *A.* 115, 108). In den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* 1, 77). Im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, *J. pr.* [2] 19, 310). — *Darstellung.* Man macerirt Chinarinden zwei bis drei Tage lang mit kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft sie zum Syrup (BAUP, *A.* 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisirt und dann mit Oxalsäure (HESSE, *A.* 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtrirt und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasaure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit H_2S behandelt. Beim Eindampfen krystallisirt nun ein reineres chinasaures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, *A.* 119, 327). Schmelzp.: 161,6° (kor.) (HESSE, *A.* 114, 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, *Berz. Jahresb.* 10, 186). Molekularbrechungsvermögen = 68,12 (ber. = 68,0) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Löslich in 2,5 Thln. Wasser von 9° (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung ist linksdrehend: $\alpha j = -43{,}9°$ (HESSE, *A.* 176, 124). Geht bei 220—250° in Chinid $C_7H_{10}O_5$ über. Liefert bei der trockenen Destillation: Phenol, Benzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim

Kochen mit Wasser und PbO_2 entsteht Hydrochinon und beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässerige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und eine bromhaltige Säure (HESSE, *A.* 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* 138, 203) oder mit Natron (HESSE, *A.* 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140—150° zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und Oxybenzoësäure (HESSE). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 130° entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, 197). $2C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_2 + 6H_2O$. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 125, 9). $C_7H_{12}O_6 + 2HJ = C_7H_6O_2 + J_2 + 4H_2O$. Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure. PCl_5 liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, *A.* 138, 200). $C_7H_{12}O_6 + 5PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + 5POCl_3 + 8HCl$. — Bei der Gährung von chinasaurem Calcium durch Spaltpilze, an der Luft, wird Protokatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten (LÖW, *B.* 14, 450). Die Untersuchung der Esterbildung gab (für Isobutylalkohol und bei 155°) die Anfangsgeschwindigkeit = 72,23 und den Grenzwerth = 75,74. Bei der Verbindung mit Essigsäure wurde der Grenzwerth 61,14 und beim Erhitzen der Säure für sich auf 155° der Grenzwerth der Anhydridbildung = 55,19 gefunden (MENSCHUTKIN, *Ж.* 14, 75). Daraus schliefst M., dass die Chinasäure die Carboxylgruppe an primär gebundenem Kohlenstoff enthält, und dass, wegen der leichten Essigesterbildung und Anhydridbildung die Chinasäure eine Alkoholsäure und nicht eine Phenolsäure ist.

Salze: BAUP; HESSE, *A.* 110, 336; CLEMM, *A.* 110, 348. — $Na.C_7H_{11}O_6 + 2H_2O$. Grofse rhombische Krystalle (C.). Löslich in ½ Thl. Wasser. von 15° (B.). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Warzen (C.). — $Ca.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei 16°. Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässerigem Alkohol. Liefert bei der trockenen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat $C_2H_3O_2.Ca.C_7H_{11}O_6 + H_2O$. Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisiren (GUNDELACH, *B.* 9, 852). — $Sr.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisirt mit $15H_2O$ in Nadeln (C.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). — $Zn.\bar{A}_2$. Krusten (C.; ZWENGER, SIEBERT). — $Cd.\bar{A}_2$. Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $Pb_2.C_7H_8O_6$. Wird durch Fällen des neutralen Salzes mit NH_3 erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). — $Mn.\bar{A}_2$. Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers (C.). — $Fe(C_7H_{10}O_6.C_7H_{11}O_6)$. Chromoxydfarbene, miskroskopische Blättchen (HESSE, *A.* 114, 293). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallisirt schwer in kleinen rothen Warzen (C.). — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (C.). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). — $Cu.C_7H_{10}O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (LIEBIG, *A.* 6, 17); durch Versetzen von chinasaurem Calcium mit Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne, glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). — $Ag.\bar{A}$. Warzen.

Aethylester $C_9H_{16}O_6 = C_7H_{11}O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (HESSE). — Zähflüssige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt sehr bitter.

Tetracetylchinasäureäthylester $C_{17}H_{24}O_{10} = (C_2H_3O)_4C_7H_7O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von Chinasäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (FITTIG, HILLEBRAND, *A.* 193, 194). — Blättchen (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

Chinid $C_7H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—250° (HESSE, *A.* 110, 335). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt.

Salmiakähnliche Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Reagirt sauer. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über.

Tetracetylchinid $C_{15}H_{18}O_9 = (C_2H_3O)_4C_7H_6O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid auf 170° (HESSE, *A.* 200, 233).

Körnige Krystalle. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem; etwas löslich in heifsem Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser, rascher beim Behandeln mit Kalk, in Essigsäure und Chinasäure.

6. Suberoweinsäure (Dioxykorksäure) $C_8H_{14}O_6$. *Bildung.* Aus Dibromkorksäure $C_8H_{12}Br_2O_4$ und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *A.* 155, 251). — Amorph.

Diäthyläthersäure $C_{12}H_{22}O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen

von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, *B.* 18, 819). Man verdunstet die filtrirte Lösung und behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die hinterbliebene freie Säure in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in koncentrirten Salzlösungen. — $Ag_2.\bar{A}$. Schlammiger Niederschlag.

7. Säure $C_9H_{16}O_6$.

Dioxydipropylmalonsäure $[CH_3.CH(OH).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Diallylmalonsäure $C_9H_{12}O_4$ in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *A.* 216, 67). $(CH_2:CH.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 + 2HBr = (CH_3.CHBr.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 = C_9H_{12}O_4 + 2HBr$.

Das **Anhydrid** (Nonodilakton) $C_9H_{12}O_4 = \begin{matrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_3.CH.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ (mit zwei O-Brücken) krystallisirt in rhombischen(?) Nadeln (aus konc. HBr). Schmelzp.: 105—106°. Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht und unverändert löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol. Die Lösungen reagiren neutral. Löst sich unzersetzt in warmer Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Lösen in Barytwasser entsteht das Salz $Ba.C_9H_{14}O_6$, das aber beim Kochen in $BaCO_3$ und das Anhydrid $C_8H_{14}O_3$ einer Säure $C_8H_{16}O_4$ zerfällt.

Säure $C_9H_{14}Br_2O_6$. Das Anhydrid (Dibromnonodilakton) dieser Säure $C_9H_{10}Br_2O_4 = \begin{matrix} CH_2Br.CH.CH_2 \\ CH_2Br.CH.CH_2 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}$ (mit zwei O-Brücken) entsteht beim Behandeln von Diallylmalonsäure $C_9H_{12}O_4$ mit Brom (HJELT, *A.* 216, 61). — Das Anhydrid krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol. Reagirt neutral. Neutralisirt, bei Siedehitze, 4 Mol. Natron. Liefert beim Behandeln mit Baryt erst das Baryumsalz einer Säure $C_9H_{16}O_8$, das aber beim Kochen mit Wasser in $BaCO_3$ und das Anhydrid $C_8H_{14}O_5$ einer Säure $C_8H_{16}O_6$ zerfällt.

8. Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$. *Vorkommen.* Neben Lithofellinsäure in den orientalischen Bezoaren (ROSTER, *J. Th.* 1879, 244). — *Darstellung.* Die rohe, aus Alkohol umkrystallisirte, Lithofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme, wässerige Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsaures Baryum harzig aus. Dasselbe wird umkrystallisirt.

Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, mäßsig leicht in Aether. Rechtsdrehend. Färbt sich mit koncentrirter warmer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion.

$Ba(C_{30}H_{57}O_6)_2 + 6H_2O$. Monokline Krystalle (GRATTAROLA, *J.* 1880, 831). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (R., *B.* 12, 1926).

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. Säuren $C_4H_4O_6$.

1. **Dioxymaleïnsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibrommaleïnsäure $C_4H_2Br_2O_4$ mit Wasser auf 160° oder besser von dibrommaleïnsaurem Silber mit Wasser auf 150° (BOURGOIN, *Bl.* 22, 443). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. Nimmt direkt Brom und Wasserstoff auf. Die Salze der Erden sind in Wasser löslich. — $Ag_2.C_4H_2O_6$. Weifser Niederschlag.

2. **Methenyltricarbonsäure** (Formyltricarbonsäure) $CH(CO_2H)_3$. Die freie Säure existirt nicht, und auch Salze derselben scheinen nicht existenzfähig zu sein. Man kennt nur einen Ester der Säure, und dieser zerfällt durch Säuren oder Alkalien, sogar beim Verseifen durch Kali bei 0°, in Alkohol, CO_2 und Malonsäure. $C_4H_4O_6 = CO_2 + C_3H_4O_4$.

Triäthylester $C_{10}H_{16}O_6 = C_4HO_6(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Chlorameisensäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 32). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCO_2.C_2H_5 = NaCl + CH(CO_2.C_2H_5)_3$ — Zur Darstellung des Triäthylesters

erwärmt man (aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällten) Natriummalonsäureester mit einem Gemisch aus Benzol und Chlorameisenester und destillirt das Produkt unter vermindertem Druck.

Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 29°. Siedep.: 253°; spec. Gew. = 1,10 bei 19°/15°. Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethenyltricarbonsäure-Triäthylester $CCl(CO_2.C_2H_5)_3$, der bei 210° (bei 140 mm) siedet (CONRAD, *B.* 14, 618).

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln krystallisirende Methenyltricarbonsäure entstehen. — $Na_3.C_4HO_6$ (bei 100°). — $Ag_3.C_4HO_6$. Nach CLAUS (*B.* 9, 225) existirt das Cyanoform nicht, und damit ist auch die Bildung von Methenyltricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

2. Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6 = (CO_2H)_2.CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Brombernsteinsäure-Diäthylester mit alkoholischem Cyankalium entsteht Cyanbernsteinsäureester. Dieser geht beim Kochen mit Kali in Aethenyltricarbonsäure über (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). Beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 214, 71). $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3.C_5H_3O_6 + 4C_2H_6O + K_2CO_3$. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäure-Diäthylester und Chloressigsäure-Aethylester (BISCHOFF, *A.* 214, 38; vgl. FULL, *B.* 12, 752).

Prismen. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in CO_2 und Bernsteinsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wenig löslich in kochendem Benzol. — Das Kaliumsalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. — $Ca_3.\bar{A}_2$. Glasige Masse, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem (BISCHOFF). — $Zn_3.\bar{A}_2$. Durchsichtige Krystalle. In kaltem Wasser löslicher als in heifsem (B.). — $Ag_3.C_5H_3O_6$. Amorpher Niederschlag.

Triäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Die Lösung von 6,9 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit 48 g Malonsäureester und dann mit 37 g Chloressigester versetzt (BISCHOFF).

Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278°. Spec. Gew. = 1,089 bei 19°/15°. Giebt mit Natriumalkoholat $C_5H_2NaO_6(C_2H_5)_3$. Dieses Natriumsalz geht mit Alkyljodiden leicht doppelte Umsetzungen ein. Mit Propyljodid entsteht z. B. Propyläthenyltricarbonsäureäthylester, der Ester einer Säure, die beim Erhitzen in CO_2 und Propylbernsteinsäure zerfällt. Mit Jod entsteht Butonhexacarbonsäureester $C_{10}H_4O_{12}(C_2H_5)_6$.

Chloräthenyltricarbonsäuretriäthylester $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CO_2.C_2H_5)_2.CCl.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *A.* 214, 44). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt beim Kochen mit konc. HCl fast quantitativ in CO_2, Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit wässerigem Kali entstehen CO_2 und inaktive Aepfelsäure und beim Verseifen mit alkoholischem Kali Aethoxyläthenyltricarbonsäure $C_2H_5O.C_5H_5O_6$. Liefert mit Natriummalonsäureester Propargylpentacarbonsäureester $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$.

3. Säuren $C_6H_8O_6$.

1. **Tricarballylsäure** $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$. *Vorkommen.* In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, *B.* 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, *B.* 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — *Bildung.* Aus Akonitsäure $C_6H_6O_6$ und Natriumamalgam (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 188). Beim Zerlegen von Allyltricyanid $C_3H_5(CN)_3$ mit Kali (SIMPSON, *A.* 136, 272). Beim Kochen von α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ (CLAUS, *A.* 170, 131), β-Chlor-α-Crotonsäureester $C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ (CLAUS, *A.* 191, 63) oder β-Chor-β-Crotonsäureester (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089) mit alkoholischem KCy und Zerlegen des Produktes mit Kali. Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium (SCHREDER, *A.* 177, 292). Beim Zerlegen des Acetyltricarballylsäureesters $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$ mit Kali oder Baryt (MIEHLE, *A.* 190, 322). $C_8H_{10}O_7 + H_2O = C_6H_8O_6 + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Isoallylentetracarbonsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Tricarballylsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2164). $C_7H_8O_8 = C_6H_8O_6 + CO_2$. Bei der Oxydation von Diallylessigsäure $CH(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, *A.* 201, 53). Beim Kochen von Citrazinsäure mit Zinn und Salzsäure (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2692). $C_6H_5NO_4 + H_2 + 2H_2O = C_6H_8O_6 + NH_3$. — *Darstellung.* Man behandelt Akonitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, *A.* 132, 62). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus Aether.

Rhombische Krystalle (SIMPSON, *J.* 1865, 395). Schmelzp.: 158°; 166° (LIPPMANN). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

$Na_2.C_6H_6O_6 + 2H_2O$(?) (SIMPSON). — $K.C_6H_7O_6$ (CLAUS, *A.* 170, 133). — $K_2.C_6H_6O_6$

(bei 100°) (CLAUS). — $Ca_3(C_6H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (S.). — $Ba.C_6H_6O_6$ (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. — $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ (HLASIWETZ, *J.* 1864, 396). Wenig in Wasser lösliches Pulver. — $Pb_3(C_6H_5O_6)_2$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag $Fe_3(C_6H_5O_6)_2(OH)_3$ (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in $Fe(C_6H_5O_6)$ (?) übergehend.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus der Säure, Alkohol und HCl (SIMPSON, *A.* 136, 273). — Siedep.: 295—305°. Wenig löslich in Wasser.

Triisoamylester $C_{21}H_{38}O_6 = C_6H_5O_6(C_5H_{11})_3$. Siedet oberhalb 360° (SIMPSON).

Glycerintricarballylsäure $C_9H_{14}O_8$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballylsäure mit 2 Thln. Glycerin auf 200° (SIMPSON, *A.* 136, 274). — Zweibasische Säure. — $Ba.C_9H_{12}O_8$ (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlortricarballylsäure-Trimethylester $C_9H_{13}ClO_6 = C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Citronensäure-Trimethylester und PCl_5 (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in HCl und Akonitsäure-Trimethylester.

Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 100° (SABANEJEW, *Ж.* 8, 290). — Kleine Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässeriger Lösung.

2. **β-Methyläthenyltricarbonsäure** (Propenyltricarbonsäure) $CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäure-Diäthylester mit α-Brompropionsäure-Aethylester (BISCHOFF, *A.* 214, 53).

Die freie Säure ist eine glänzend krystallinische Masse. Schmilzt bei 146°, dabei in CO_2 und Brenzweinsäure zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser: CO_2, Brombrenzweinsäure und α-Bromcrotonsäure (Schmelzp.: 107—109°). — $Ba_3.\bar{A}_2$ (bei 100°). Voluminöser, schwer löslicher Niederschlag (B.).

Methyldiäthylester $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5O.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Chlorpropionsäuremethylester (BISCHOFF). — Flüssig. Siedep.: 267—268°. Spec. Gew. = 1,079 bei 15°/4°.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 269—271°; 178—180° bei 20 mm. Spec. Gew. = 1,092 bei 16° (B.). Wird von höchst koncentrirter Kalilauge leicht verseift, zerfällt aber beim Kochen mit Salzsäure glatt in Alkohol, CO_2 und Brenzweinsäure (B.). Liefert bei kurzem Stehen mit Natriumalkoholat die Verbindung $CO_2Na.C_3H_4Na.(CO_2.C_2H_5)_2$ (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2783).

3. **Säure aus Essigsäure.** *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9JO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit $CaCO_3$ entsteht eine dreibasische Säure $C_6H_{12}O_8$, die bei 140° in die feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$ übergeht (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507).

4. Boheasäure $C_7H_{10}O_6$. *Vorkommen.* In geringer Menge (etwa 0,2 %) im schwarzen Thee (Thea bohea) (ROCHLEDER, *A.* 63, 202). — *Darstellung.* Thee wird wiederholt (im Ganzen mit 25 Thln.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheifs mit Bleizucker gefällt und das Filtrat 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit NH_3 (und Bleizucker) einen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei.

Gelb, zerfliefslich, schmilzt bei 100° zum rothen Harz. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. — $Ba.C_7H_8O_6 + H_2O$. Wird aus der Säure mit Barytwasser und Alkohol als gelber Niederschlag erhalten. — $Pb.C_7H_8O_6 + H_2O$. Aus der Säure und alkoholischem Bleizucker. Weifser Niederschlag. — $Pb.C_7H_8O_6 + PbO$. Aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

5. Säuren $C_8H_{12}O_6$.

1. **Propyläthenyltricarbonsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Aethenyltricarbonsäureäthylester $C_5H_3O_6(C_2H_5)_3$ mit Natriumalkoholat und Propyljodid (WALTZ, *A.* 214, 58).

Feine Nadeln. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen in CO_2 und Propylbernsteinsäure $C_7H_{12}O_4$.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 280°; spec. Gew. = 1,052 bei 15°/13° (WALTZ).

2. **Isopropyläthenyltricarbonsäure** $(CH_3)_2.CH.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht aus Aethenyltricarbonsäuretriäthylester, Natriumalkoholat und Isopropyljodid (WALTZ).

Die freie Säure schmilzt bei 145° (HJELT, *B.* 16, 2622) und zerfällt dabei in CO_2 und Isopropylbernsteinsäure.

3. **α-Carbonpimelinsäure** $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäure-Diäthylester mit α-Bromisovaleriansäure-Aethylester (ROSER, *A.* 220, 274). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + (CH_3)_2.CH.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3 + NaBr$. Der erhaltene Ester wird durch koncentrirtes alkoholisches Kali verseift.

Monokline (?) Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in CO_2 und Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba_3(C_8H_{11}O_6)_2$. Kleisterartiger Niederschlag.

Triäthylester $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 276—278° (ROSER).

4. **Tartrophtalsäure** (Dioxyhexahydrophtalsäure) $C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Brommalophtalsäure $C_8H_{11}BrO_6$ mit Barythydrat (BAEYER, *A.* 166, 355). — Große Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 178—180° unter Zersetzung. Giebt beim Erhitzen mit HJ Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Tartrophtalsäure giebt mit Baryumacetat einen blätterigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heifsem Wasser löst. Mit Calciumacetat entsteht, erst beim Erwärmen, ein krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_8H_{10}O_6 + H_2O$. Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

6. Säuren $C_9H_{14}O_6$.

1. **Suberocarbonsäure** $C_6H_{11}(CO_2H)_3$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlorkorksäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten Cyankorksäure $C_8H_{13}(CN)O_4$ durch Kali (BAUER, GRÖGER, *M.* 1, 510; BAUER, *M.* 4, 341). — Krystalle. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 14° 25,48 Thle. Säure. — $Pb_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 150°). Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleizucker (B.). — $Fe.C_9H_{11}O_6$ (im Vakuum getrocknet). Hellbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenchlorid. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Unlöslicher Niederschlag.

2. **Camphoronsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Campher (KACHLER, *A.* 159, 286) oder Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (KACHLER, *A.* 162, 262) mit Salpetersäure. Sie ist ein Oxydationsprodukt der Camphersäure. — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure erhitzt man mit überschüssigem Baryt. Das ausfallende camphoronsaure Baryum wird in HCl gelöst, die Lösung zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt die Lösung annähernd mit Kalkmilch auf dem Wasserbade (BREDT, *A.* 226, 251; vgl. KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 175).

Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei 136—137° (BREDT), unter theilweiser Zersetzung. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid$C_9H_{12}O_5$. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, gewöhnlichem Aether, schwer in absolutem Aether. Acetylchlorid erzeugt erst das Anhydrid $C_9H_{12}O_5$ und dann das Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. PCl_5 liefert das Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. Beim Erhitzen der krystallwasserhaltigen Säure mit Brom auf 130° entsteht Oxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Aetzkalk entsteht ein Keton $C_7H_{12}O$. Schmelzendes Kali spaltet die Camphoronsäure in Isobuttersäure und CO_2. Liefert mit Königswasser zwei isomere Säuren $C_9H_{12}O_6$; mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, Essigsäure und eine Säure $C_8H_{12}O_4$ (KACHLER, SPITZER, *M.* 5, 415). — Dreibasische Säure.

Salze: KACHLER; KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 177. — $NH_4.C_9H_{13}O_6$. Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Camphoronsäure (K., SP.). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2.C_9H_{12}O_6$. Wavellitartige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. — $K_2.C_9H_{12}O_6 + H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 12H_2O$. Fällt als Krystallpulver aus beim Neutralisiren einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit Kalkmilch (BREDT). Löslich in viel kaltem Wasser, weniger in heifsem. — $Ba.C_9H_{12}O_6 + H_2O$. Krystallinische Masse erhalten durch Neutralisiren der Säure, in der Kälte mit $BaCO_3$ (K., SP.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in das unlösliche Salz $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ und das gummiartige, lösliche Salz $Ba(C_9H_{13}O_6)_2$ (im Vakuum getrocknet). — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$. Fällt als sandiges Pulver aus (BREDT). Fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in Salmiak. Hält $10H_2O$ (?) (K., SP.). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (in der Kälte) (K., SP.). — $Zn.C_9H_{12}O_6$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.C_9H_{12}O_6 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Verliert bei 140° $4H_2O$. Leicht löslich in heifsem Wasser (K., SP.). — $Pb_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$. Niederschlag erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker (K., SP.). — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2 + 2H_2O$. Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Säure mit Kupferacetat. Der Niederschlag

löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in der Hitze gefällten Niederschlage setzt beim Koncentriren ein dunkles, grünes Salz ab $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen Lösung des Calciumsalzes mit $AgNO_3$ (BREDT). Wird bei 100° wasserfrei.

Monoäthylester. *Bildung.* Der Diäthylester zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das bei 302° siedende flüssige Anhydrid $C_{11}H_{16}O_5$ des Monoäthylesters (BREDT, *A.* 226, 257). Nach HJELT (*B.* 13, 797) entstehen bei der Destillation des Diäthylesters zwei Modifikationen des Anhydrids $C_{11}H_{16}O_5$. Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsiccator scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67°. — Die andere Modifikation ist flüssig.

Diäthylester. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (KACHLER). — Syrup. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das Anhydrid $C_{11}H_{16}O_5$ des Monoäthylesters.

Triäthylester $C_{15}H_{26}O_6 = C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus dem entwässerten Silbersalz der Camphoronsäure und C_2H_5J (BREDT, *A.* 226, 256).

Flüssig. Siedep.: 301°.

Anhydrid $C_9H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Camphoronsäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 186). Das überdestillirte Produkt wird aus Aether umkrystallisirt. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Geht, mit Wasser in Berührung, sofort in Camphoronsäure über. Verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Ammoniak. Liefert mit Acetylchlorid das Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. — $NH_4.C_9H_{11}O_5$. Entsteht beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung des Anhydrids $C_9H_{12}O_5$ in absoluten Aether. Entsteht auch beim Stehen von camphoronsaurem Ammoniak $C_9H_{13}O_6.NH_4$ über H_2SO_4. — Krystallpulver. Schmelzp.: 125—128°. Leicht löslich in Wasser.

Anhydrid $C_{18}H_{22}O_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder ihres Anhydrids $C_9H_{12}O_5$ mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 190). Man verdunstet das Gemisch und wäscht den Rückstand mit Aether. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Camphoronsäure.

Chlorid $C_9H_{11}O_4.Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder besser von deren Anhydrid $C_9H_{12}O_5$ mit PCl_5 (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 193). — Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 130—131°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und in warmem Aether. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in Camphoronsäure um.

3. **Hydroxycamphoronsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (KACHLER, *A.* 191, 143). — *Darstellung.* Die durch Abdampfen koncentrirte Mutterlauge der Camphersäure, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf freiem Feuer erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann lässt man die Masse drei bis sechs Monate stehen, bis sie krümelig geworden ist, und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser aus, wobei Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässerige Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt Barytwasser bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures Baryum gefällt. Das Filtrat befreit man durch CO_2 vom Baryt und fällt die nöthigenfalls koncentrirte Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxycamphoronsäure und eine andere Säure $C_7H_{10}O_5$ (?). Man zerlegt den Niederschlag des Kupfersalzes durch H_2S. Die Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle von Hydroxycamphoronsäure; die in Wasser sehr leicht lösliche Säure $C_7H_{10}O_5$ (Schmelzp.: 145°) bleibt gelöst. Das Filtrat vom Kupferniederschlag giebt beim Kochen eine neue Fällung, die sich beim Erkalten völlig löst. Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure $C_9H_{12}O_7$.

Grofse trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Schmelzp.: 164,5°. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$, selbst in der Siedehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat, erst beim Kochen, eine Fällung. Die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Brom auf 120—125° entsteht Isooxycamphoronsäure $C_9H_{12}O_6$. — Dreibasische Säure.

$NH_4.C_9H_{13}O_6$. Krystallnadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ca.C_9H_{12}O_6 + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. — $Ca_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 170°). Gummiartig. — $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 100°). Krystallhaut, leicht löslich in Wasser. — $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$ (bei 140°). Blaugrüner Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_{11}O_6$. Weifser Niederschlag, ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

7. Cantharidinsäure $C_{10}H_{16}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit starken Basen (DRAGENDORFF, MASING, *Z.* 1867, 464). — Die freie Säure existirt nicht: die Salze geben beim Behandeln mit starken Mineralsäuren wieder Cantharidin. — Zweibasische Säure.

$Li_2.C_{10}H_{14}O_6$. — $Na_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_{14}O_6$. *Darstellung.* 1 g Cantharidin wird mit 0,5735 g Aetzkali und 80 ccm Wasser längere Zeit im Wasserbade erhitzt. — Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15—20° lösen 4,13 Thle.; 100 Thle. siedendes Wasser 8,87 Thle. Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,820) lösen bei 15—20° 0,03 Thle. und bei Siedehitze 0,93 Thle. Salz (vgl. *Z.* 1868, 308). — $Mg.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol löslicher als in heifsem. — $Ca.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Sr.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.C_{10}H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Zn.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Cd.C_{10}H_{14}O_6 + 4H_2O$. — $Sn.C_{10}H_{14}O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 3H_2O$. — $Co.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$. — $Ni.C_{10}H_{14}O_6 + 2H_2O$. — $Pb.C_{10}H_{14}O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$; — $Cu.C_{10}H_{14}O_6 + K_2.C_{10}H_{14}O_6$ (*Z.* 1868, 308). — $Ag_2.C_{10}H_{14}O_6 + H_2O$.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$.

1. Säuren $C_6H_6O_6$.

1. **Akonitsäure** $CO_2H.CH_2.C(CO_2H):CH.CO_2H$. *Vorkommen.* An Kalk gebunden in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, *A.* 77, 293; vgl. BRACONNOT, *A. ch.* [2] 39, 10; REGNAULT, *A.* 19, 145). Im Kraut von Delphinium consolida (WICKE, *A.* 90, 98). In Achillea Millefolium (ZANON, *A.* 58, 21; HLASIWETZ, *J.* 1857, 331). Im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, *B.* 10, 351). In Sorghum saccharatum (PARSONS, *Am.* 4, 39). Im Runkelrübensafte (LIPPMANN, *B.* 12, 1650). Die Blätter von Adonis vernalis halten $10^0/_0$ Akonitsäure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, *A.* 182, 365). — *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen der Citronensäure $C_6H_8O_7$; bei längerem Kochen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130—140° (HERGT, *J.* 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, *J.* 1871, 597). Beim Erhitzen von Citronensäure im Rohr entsteht Citrakonsäure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). — *Darstellung.* Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölbchen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis das (½ Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen besetzt ist. Man giefst den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. Etwa die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, *A.* 178, 153). HUNAEUS (*B.* 9, 1751), räth Citronensäure einen Tag lang (im Paraffinbade) bei 140° im Salzsäurestrome zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK zu verfahren. Man erhitzt Essigcitronensäure-Triäthylester $C_2H_3O_2.C_6H_4O_6(C_2H_5)_3$ auf 250—280°, bis die theoretische Menge Essigsäure überdestillirt ist. Es hinterbleibt Akonitsäureester, den man zweimal im Vakuum rektificirt und dann durch längeres Kochen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—187° (BEHR), dabei in CO_2 und Itakonsäure $C_5H_6O_4$ zerfallend. Dasselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° (PEBAL, *A.* 98, 94). 100 Thle. Wasser von 13° lösen 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 189). Löslich in 2 Thln. Weingeist (von $80^0/_0$) bei 12° (BAUP, *A.* 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unterschied von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$ übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° zu Bromtricarballylsäure $C_6H_7BrO_6$ und mit unterchloriger Säure zu Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$. Akonitsaurer Kalk geht bei der Gährung mit Käse in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1850, 375).

Salze: BAUP; GUINOCHET, *Bl.* 37, 519. — $(NH_4)_2.C_6H_4O_6$. Leichter löslich in Wasser als das folgende Salz; — $NH_4.C_6H_5O_6$. Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 15° (vgl. BEHR). — $Li_3.C_6H_3O_6 + 2H_2O$ (G.). — $Na_2.C_6H_4O_6 + xH_2O$ (B.). $Na_3.C_6H_3O_6 + H_2O$ (G.). — $K.C_6H_5O_6$. Mikroskopische Prismen. Löslich in 11 Thln. Wasser bei 15° (B.); in 9 Thln. bei 17° (G.). — $K_2.C_6H_4O_6 + H_2O$. Löslich in 2,65 Thln. Wasser bei 16° (G.). — $K_3.C_6H_3O_6 + 2H_2O$. Zerfliefsliche Nadeln (G.). — $Mg_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Kleine verlängerte Oktaëder oder Prismen. Löslich in 9,6 Thln. Wasser bei 17° (GUINOCHET). — $Ca.C_6H_4O_6 + H_2O$. Gummiartig; sehr löslich (G.). — $Ca_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von 15° (BAUP). Eine

Lösung der Säure giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). Krystallisirt mit $3H_2O$ in schiefen Prismen, die wenig in Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung hinterlässt, beim Verdampfen in der Kälte, ein amorphes, lösliches Salz von gleicher Zusammensetzung (G.). — $Sr_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ (G.). — $Ba(C_6H_5O_6)_2$. Kleine, kurze Prismen. Löslich in 24 Thln. Wasser bei 17° (G.). — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2$ (bei 110°). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, *A.* 34, 60). Hält $3H_2O$ (G.). — $Zn_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Scheidet sich krystallinisch aus, beim Erhitzen einer Lösung von ZnO in Akonitsäure, im Rohr, auf 110—130°. Unlöslich in Wasser (G.). — $Cd_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$. Prismen. Löslich in 906,5 Thln. Wasser bei 17° (G.). Wandelt sich beim Trocknen in Blättchen um. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 11,17 Thle. Salz (REGNAULT, *A.* 19, 152). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER). — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$. Durch längeres Kochen von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 180). — $Mn_3(C_6H_3O_6)_2 + 12H_2O$. — $Ni.C_6H_4O_6 + H_2O$. Hellgrüner Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird und in $Ni_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ übergeht (G.). — $Co_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$. Rosenrothes Pulver, löslich in 29 Thln. Wasser von 16° (G.). — $Ag_3.C_6H_3O_6$. Aus dem neutralen Ammoniaksalz und $AgNO_3$ (REGNAULT, *A.* 19, 148). Dickflockiger Niederschlag; wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Akonitsäure versetzt, wird durch NH_3 gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Trimethylester $C_9H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Siedep.: 270—271° (H.); 161° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Siedep.: 275° (MERCADANTE, *G.* 1, 248); 117° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN). Spec. Gew. = 1,074 bei 14° (CRASSO, *A.* 34, 59).

Damit identisch(?) ist das Produkt aus Citronensäure-Triäthylester und PCl_3 bei 100° (CONEN, *B.* 12, 1655). — Flüssig. Siedep.: 250—253° bei 250 mm. Spec. Gew. = 1,1064.

2. **Isoakonitsäure** (Carboxylglutakonsäure) $CO_2H.CH:CH.CH(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Der Triäthylester entsteht beim Kochen von Dicarboxylglutakonsäuretetráthylester mit koncentrirter Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 255). $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + H_2O = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3 + CO_2 + C_2H_5.OH$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 248°. Spec. Gew. = 1,0505 bei 20°/15° (CONRAD GUTHZEIT).

Tripropylester $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_3O_6(C_3H_7)_3$. Siedep.: 195° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

3. 1,1,2-**Trimethylentricarbonsäure** $(CO_2H)_2.C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH.CO_2H\end{array}$. *Bildung.* Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol und dann mit 26 g $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1186). Man verseift den Ester durch koncentrirte Natronlauge, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus.

Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 184°. Zerfällt bei 185—190° in CO_2 und β-Trimethylendicarbonsäureanhydrid $C_5H_4O_3$.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 276°; spec. Gew. = 1,127 bei 15° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1186).

4. 1,2,3-**Trimethylentricarbonsäure** $CO_2H.CH\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH.CO_2H\\ |\\ CH.CO_2H\end{array}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylentetracarbonsäure auf 190—200° (PERKIN, *B.* 17, 1654). $(CO_2H)_2.C\!\!<\!\!\begin{array}{l}CH.CO_2H\\ |\\ CH.CO_2H\end{array} = C_6H_6O_6 + CO_2$.

Krystalle. Die bei 120° getrocknete Säure schmilzt bei 145—150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Ligroïn, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$.

Das Calciumsalz ist in heifsem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. — $Ag_3.C_6H_3O_6$ (bei 130°). Körniger Niederschlag.

5. **Pseudakonitsäure** $C_3H_3(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propargylentetracarbonsäure auf 180—200° (SCHACHERL, *A.* 229, 95). $C_3H_2(CO_2H)_4 = CO_2 + C_3H_3(CO_2H)_3$. — Warzen. Schmelzp.: 216—217°. — $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

6. **Aceconitsäure.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigsäure-Aethylester entsteht Aceconitsäureester $(C_2H_5)_3.C_6H_3O_6$, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäure-Aethylester (BAEYER, *A.* 135, 306). $3C_2H_2BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3.C_6H_3O_6 + H_3$. Bei der Destillation im Vakuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt.

Aceconitsäure krystallisirt leicht in warzenförmig vereinten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallisirendes Sublimat. — Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. — $Ag_3.C_6H_3O_6 + H_2O$. Körniger Niederschlag.

Triäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Leichter als Wasser und darin unlöslich (BAEYER).

7. **Citracetsäure** $C_6H_6O_6$ (?). Verseift man den rohen Aceconitsäureester (s. d.) mit Baryt, so krystallisirt zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartiges citracetsaures Baryum $Ba_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$, das übrigens nicht rein erhalten wurde (BAEYER, *A.* 135, 310). — Die freie Citracetsäure krystallisirt nicht. — $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$ (?).

2. Säuren $C_7H_8O_6$.

1. **Cinchonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von Cinchomeronsäure $C_5H_3N(CO_2H)_2$ oder α-Pyridintricarbonsäure $C_5H_2N(CO_2H)_3$ mit Natriumamalgam (WEIDEL, *A.* 173, 104; WEIDEL, SCHMIDT, *B.* 12, 1150). $C_7H_5NO_4 + H_2 + 2H_2O = C_7H_8O_6 + NH_3$. — *Darstellung.* In eine siedende Lösung von 60 g cinchomeronsaurem Natrium in $2^1/_2$ l Wasser trägt man so lange Natriumamalgam ein, bis die Ammoniakentwickelung aufhört. Dann giebt man so viel H_2SO_4 hinzu, dass $^1/_4$ des Natrons in $NaHSO_4$ übergeführt wird, verdampft zur Trockene und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit $BaCO_3$ neutralisirt und dann mit (nicht überschüssigem) Bleiessig gefällt. Den Niederschlag des Bleisalzes zerlegt man durch H_2S (WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 604).

Syrup, der nur bei langem Stehen über H_2SO_4 zu einer weichen Krystallmasse erstarrt. Wandelt sich in Gegenwart von Spuren einer Mineralsäure in ein dickes Oel um (Anhydridbildung?), das erst bei anhaltendem Kochen mit Wasser wieder in die Säure übergeht. Aeufserst zerfliefslich; löslich in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und das Anhydrid der Dimethylfumarsäure $C_6H_8O_4$. — Bildet meist amorphe Salze.

Salze: WEIDEL. — $Ca.C_7H_6O_6$. Gummi. — $Ba.C_7H_6O_6 + 4H_2O$. Grofse, dicke, trikline(?) Tafeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (W., BR.). — $Cu.C_7H_6O_6$. Hellblaue Flocken; äufserst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_6O_6$. Niederschlag. — Das Baryumsalz giebt mit Bleiessig einen in überschüssigem Bleiessig löslichen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser pflasterartig wird.

2. **Aethylidenäthenyltricarbonsäure** $CH_3.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht aus α-Chlorcrotonsäureester $CH_3.CH:CCl.CO_2.C_2H_5$ und Natriummalonsäurediäthylester (HJELT, *B.* 17, 2833). — Krystalle. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 185°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heifsem. — $Ag_3.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O = C_7H_7O_6.C_2H_5 + 3H_2O$. Wird beim Verseifen des Triäthylesters mit einer ungenügenden Menge Kali erhalten (HJELT). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 70°.

Triäthylester $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_5O_6(C_2H_5)_3$. Flüssig. Siedep.: 285—287° (HJELT).

3. **Kaffeëlsäure.** Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, *J.* 1858, 262).

3. Säuren $C_8H_{10}O_6$.

1. **Diacetbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_2H_3O.CH.CO_2H \\ C_2H_3O.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von Natriumacetessigester mit Jod (RÜGHEIMER, *B.* 7, 892). $2C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2J = (CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaJ$. — *Darstellung.* Trockener Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der theoretischen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung) in kleinen Portionen versetzt (HARROW, *A.* 201, 144). — Die freie Diacetbernsteinsäure scheint nicht existenzfähig zu sein.

Diäthylester $C_{12}H_{18}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. Zerfällt bei längerem Kochen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol, CO_2, Pyrotritarsäureäthylester $C_7H_7O_3.C_2H_5$ und Carbopyrotritarsäureester $C_8H_7O_5.C_2H_5$, resp. freie Carbopyrotritarsäure (HARROW). Beim Stehen mit Vitriolöl liefert er Carbopyrotritarsäurediäthylester. Verbindet sich sehr leicht mit Basen zu Dicarbonsäuren von Pyrrolbasen, z. B. mit NH_3 zu Dimethylpyrroldicarbonsäureester $C_6H_7N(CO_2.C_2H_5)_2$. Liefert mit Hydroxylamin einen Ester $C_8H_7NO_5(C_2H_5)_2$ (KNORR, *B.* 18, 1568).

2. **Säure** $C_8H_{10}O_6$. *Bildung.* Bei der Zersetzung von Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ durch überschüssige Alkalilauge (HERRMANN, *A.* 211, 650). — *Darstellung.* Siehe Isochinontetrahydrür (Chinon). Das in Alkohol unlösliche Baryumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleiacetat und zerlegt das Bleisalz durch H_2S.

Glänzende Blätter oder rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ba.C_8H_8O_6 + 2H_2O$. Warzenförmige Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein leicht beständiger, amorpher, in kaltem Wasser unlöslicher Niederschlag.

3. **Allyläthenyltricarbonsäure** $(CO_2H)_2.C(C_3H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester entsteht durch Einführen von Allyl in den Aethenyltricarbonsäuretriäthylester (HJELT, *B.* 16, 333).

Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 151°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Wird die Lösung der Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure über KOH verdunstet, so erfolgt Umwandlung in das isomere Anhydrid der Säure $C_8H_{12}O_7$. Zerfällt bei 160° in CO_2 und Allylbernsteinsäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich.

4. Säuren $C_9H_{12}O_6$.

1. **Oxycamphoronsäure** $C_9H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphoronsäure $C_{10}H_{14}O_6$ mit (1 Mol.) Brom auf 130° (KACHLER, *A.* 159, 296).

Schiefprismatische Krystalle (aus Wasser). Dimorph (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641). Schmilzt nach dem Entwässern bei 210°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt unzersetzt. Zweibasisch-(dreiatomige?) Säure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser.

$K.C_9H_{11}O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_{10}O_6$ (bei 130°). Gummi. — $Ca.C_9H_{10}O_6$ (bei 220°). Glasartig. — $Ba.C_9H_{10}O_6 + H_2O$. Blättchen. — $Pb_3(C_9H_9O_6)_2 + 2H_2O$. Aus der Säure und Bleiessig. — Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_{10}O_6$. In Wasser ziemlich löslich.

2. **Isooxycamphoronsäure.** *Bildung.* Aus Hydroxycamphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ und (1 Mol.) Brom bei 120—125° (KACHLER, *A.* 191, 152). — Trikline Tafeln (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642). Schmelzp.: 226°.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. Tannoxylsäure $C_7H_6O_6$. *Bildung.* Eine Lösung von Galläpfeltannin in mäfsig verdünnter Kalilauge bleibt drei bis vier Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, bis sie fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen ziegelrothen Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, *A.* 53, 369). — Die freie Säure ist braunroth, amorph. — $2Pb.C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$ (?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Essigsäure.

2. Säuren $C_8H_8O_6$.

1. **Succinylbernsteinsäure** (Chinontetrahydrürdicarbonsäure) $\begin{matrix} CH_2.CO.CH.CO_2H \\ CO_2H.CH.CO.CH_2 \end{matrix}$ (?) (HERRMANN, *A.* 211, 306). *Bildung.* Der Diäthylester $C_8H_6O_6.(C_2H_5)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäureester (FEHLING, *A.* 49, 186). $2C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$. Auf reinen, alkoholfreien Bernsteinsäureester wirkt Natrium selbst bei 100° nicht ein; dagegen erfolgt Bildung von Succinylbernsteinsäureester bei Gegenwart von Alkohol (DUISBERG, *B.* 16, 133). Auch durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat auf Bernsteinsäureester entsteht Succinylbernsteinsäureester (VOLHARD, *B.* 16, 134). Bei der Einwirkung von trockenem Natriumalkoholat auf Bromacetessigester (WEDEL, *A.* 219, 94). $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 + 2C_2H_5O.Na = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$. Der Diäthylester entsteht auch beim Versetzen von Bromacetessigester mit alkoholischem Ammoniak oder besser durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Bromacetessigester in absolutem Aether (DUISBERG, *A.* 213, 149). $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 = C_{12}H_{16}O_6 + 2HBr$. — *Darstellung.* Man trägt, unter Abkühlen, 80 g Natrium in kleinen Kügelchen (bereitet durch Schütteln von unter hochsiedendem Ligroïn geschmolzenem Natrium) in 300 g Bernsteinsäurediäthylester ein und lässt das durch ein Quecksilberventil verschlossene Gefäfs fünf bis sechs Wochen lang stehen. Dann bringt man das Produkt auf ein feines Sieb, auf welchem das unangegriffene Natrium zurückbleibt. Das durchgesiebte Pulver bringt man in verdünnte Schwefelsäure, oder man leitet CO_2 über dasselbe und trägt es dann in Wasser ein. Es

fällt jetzt Succinylbernsteinsäureester aus, den man aus Alkohol und dann aus Aether umkrystallisirt, oder man löst ihn in verdünnter Natronlauge und fällt ihn daraus durch CO_2 (HERRMANN).

Die freie Säure gewinnt man durch Verseifen des Aethylesters mit (nicht überschüssiger) Normalnatronlauge, in der Kälte, und Fällen der Lösung erst mit CO_2 (welche den Monoäthylester niederschlägt) und dann mit HCl. Sie bildet mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Succinylpropionsäure $C_7H_8O_4$ (?) und von wenig Chinhydrondicarbonsäure $C_8H_6O_6$. Die trockene Säure entwickelt, ohne zu schmelzen, CO_2 und liefert Tetrahydrochinon $C_6H_8O_2$ (s. Chinon). Die alkoholische Lösung der Succinylbernsteinsäure wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Die Konstitution der Succinylbernsteinsäure ergiebt sich aus dem Verhalten ihres Dinitrosoderivates (s. d.).

Dimethylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_6O_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 9,5 g granulirtem Natrium (erhalten durch Schütteln von Natrium mit Petroleum, das auf 120° erhitzt ist) in 30 g Bernsteinsäuredimethylester, unter Zusatz einiger Tropfen Holzgeist (EBERT, *A.* 229, 52). — Schmelzp.: 152°.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_7O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester (HERRMANN). — Grünlichweifses Krystallpulver; gelbliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter CO_2-Entwickelung bei 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt hellblau und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Reagirt sauer; löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Succinylpropionsäureester $C_7H_7O_4.C_2H_5$.

Diäthylester $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$. Sehr flache Nadeln oder hellgrüne, trikline Krystalle, mit bläulicher Fluorescenz (aus Aether). Schmelzp.: 126—127°; spec. Gew. = 1,402—1,410 bei 18°/4° (HERRMANN). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Sehr wenig, aber unzersetzt, flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Löslich in 62,5 Thln. absoluten Aethers bei 17° und in 58,8 Thln. bei 20°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; unlöslich in NH_3. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv hellblau; sie wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Ueberschüssige Kalilauge zerlegt den Ester in CO_2, Alkohol, wenig Bernsteinsäure und amorphe, schwarzbraune Säuren. Die Krystalle des Esters färben sich beim Uebergiefsen mit verdünnter Natronlauge intensiv orangeroth und mit Barytwasser orangeroth. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren Alkalisalze $\begin{matrix} CH_2.CO.CM\acute{e}.CO_2.C_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5.\dot{C}M\acute{e}.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$ schon durch CO_2 zerlegt werden. Nicht überschüssige Normalnatronlauge zersetzt den Ester schon beim Stehen in der Kälte. Bleibt durch aufgegossenes Benzol die Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung, durch CO_2, unverändert gebliebener Succinylbernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbernsteinsäure-Monoäthylester $C_2H_5.C_8H_7O_6$. Filtrirt man diesen Körper ab und giebt zum Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen Niederschlag von Succinylbernsteinsäure. Wendet man überschüssige Natronlauge an, so erhält man Isochinontetrahydrür $C_6H_8O_2$ (s. Chinon) und eine Säure $C_8H_{10}O_6$. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essigsäure fällt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, verdünnte Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und Chinondihydrürdicarbonsäure $C_8H_6O_6$ aus. Wird von Brom in Chinondihydrürdicarbonsäureäthylester übergeführt. Lässt man Succinylbernsteinsäureester mit Alkalilauge an der Luft stehen, säuert dann an und giebt genügend Brom hinzu, so entstehen Bromanil und Tribromchinon (H.). Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat. Essigsäureanhydrid wirkt auf den Ester bei 140° nicht ein. Liefert mit Salpetrigsäureanhydrid ein Dinitrosoderivat, neben etwas HCN, Oxalsäure, Chinondihydrürdicarbonsäureester u. a. Körpern. Beim Erhitzen von Succinylbernsteinsäureester mit p-Toluidin entsteht der Körper $C_{31}H_{33}N_3O_3$ (Schmelzp.: 263°) (KNORR, *B.* 17, 545). Verhalten von Succinylbernsteinsäureester gegen PCl_5: REMSEN, *B.* 9, 8.

$Na_2.(C_2H_5)_2.C_8H_4O_6$. *Bildung.* Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetznatron (REMSEN, *B.* 8, 1409). Zur Lösung von Succinylbernsteinsäureester in wässeriger Natronlauge sind 2 Mol. NaOH erforderlich. Die Lösung ist gelb. — Rother krystallinischer Niederschlag. Durch koncentrirte Natronlauge wird das Salz aus der wässerigen Lösung gefällt. Es färbt sich an der Luft, unter Aufnahme von CO_2, wobei gleichzeitig Oxydation und Verseifung stattfindet. — $K.C_{12}H_{15}O_6$. Farblos (HERRMANN). — $K_2.C_{12}H_{14}O_6$. *Darstellung.* Wie die Natriumverbindung. — Orangefarbig. — $Mg.C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Durch Fällen einer wässerigen Lösung der Kaliumverbindung mit Magnesiasalz (H.). — Niederschlag, der zu einer dunkelrothen, spröden, gummiähnlichen

Masse eintrocknet. — $Ca.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.). — $Ba.C_{12}H_{14}O_6 + H_2O$. Rosenrother Niederschlag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

Dinitrosoderivat $C_{12}H_{14}N_2O_8 = (CO_2.C_2H_5).C(NO).CO.CH_2$
$\dot{C}H_2.CO.\dot{C}(NO).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung von 1 Thl. Succinylbernsteinsäurediäthylester in 80 Thln. absoluten Aethers (EBERT, *A.* 229, 55). Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 113—114°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Färbt sich an feuchter Luft bald braun. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von kaltem Wasser langsam in Nitrosobernsteinsäure-Monoäthylester $CO_2H.C_2H_3(NO).CO_2.C_2H_5$ umgewandelt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in CO_2 und α-Nitrosopropionsäureäthylester $C_3H_4(NO)O_2.C_2H_5$. Absoluter Alkohol wirkt erst bei Siedehitze ein und erzeugt dann Chinondihydrürdicarbonsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$.

Diacetylderivat $C_{16}H_{20}O_8 = (C_2H_3O)_2C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Succinylbernsteinsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 115—120° (WEDEL, *A.* 219, 86). — Krystalle. Schmelzp.: 168—169°. Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Löslich in 50 Thln. siedenden Alkohols; die Lösung fluorescirt nicht. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt in Alkohol, Essigsäure und Succinylbernsteinsäure.

2. **Pektolaktinsäure** $C_8H_8O_6 + 2^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Gallaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als zur völligen Oxydation von Milchzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd entsteht nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus und aus dem Filtrat wird durch Bleiessig Pektolaktinsäure niedergeschlagen (BOEDECKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 281).

Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfliefslichen Firniss austrocknet. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält $2^1/_2 H_2O$, von denen $1^1/_2 H_2O$ bei 100° entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die mit Barytwasser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol gefällt, nicht aber eine mit Kalk neutralisirte.

$Ba.C_8H_6O_6 + 4^1/_2 H_2O$. Pulver. — $(FeO)_2.C_8H_6O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$ (?). Rostfarbiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

3. **Dikonsäure** $C_9H_{10}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonitsäure) mit koncentrirter Salzsäure auf 190—200°, wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet werden müssen (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 372). $2C_6H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$. Man verdampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (einen Tag) stehen, bis er krystallinisch geworden ist, und entfernt durch koncentrirte Salzsäure eine syrupförmige Säure. Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt.

Kleine (monokline?) Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 199—200°. Beginnt bei 190° zu sublimiren. Zweibasischdreiatomige Säure, deren Salze (bis auf das Zinnoxydul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in Wasser sind.

$(NH_4)_2.C_9H_8O_6$. Zerfliefslich. Schmelzp.: 95°. — $K_2.C_9H_8O_6$. Zerfliefslich. — $Mg.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Ca.C_9H_8O_6 + H_2O$. — $Sr.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $Ba.(C_9H_9O_6)_2$. Amorph, sehr leicht löslich. — $Ba.C_9H_8O_6 + 3H_2O$. Krystallkrusten, in kaltem Wasser leichter löslich, als in heifsem. Verliert erst bei 200° alles Wasser. — $Zn(C_9H_9O_6)_2 + 7H_2O$. — $Zn.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. Monokline Tafeln. — $(OH).Sn_2.C_9H_7O_6 + 4H_2O$. — $Mn.C_9H_8O_6 + 5H_2O$. — $(OH)_2.Fe'''C_9H_9O_6$ (?). — $Co.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Ni.C_9H_8O_6 + 6H_2O$. — $Cu.C_9H_8O_6 + 3H_2O$.

Diäthylester $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HERGT). — Schweres, nicht destillirbares Oel.

4. **Caryophyllinsäure** $C_{20}H_{32}O_6$ — siehe Caryophyllin.

XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_7$.

Säuren $C_6H_{12}O_7$.

1. **Glykonsäure** (Dextronsäure) $OH.CH_2.(CH.OH)_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Glykose oder Rohrzucker mit Chlor (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 121) oder Brom (KILIANI, *A.* 205, 182) und Wasser. $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2HCl$. Bei der Gährung von Glykose, durch den Pilz Mycoderma aceti, in Gegenwart von Kreide und Hefenwasser (BOUTROUX, *J. Th.* 1880, 52). Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, *A.* 162, 297; HERZFELD, *A.* 220, 342), Amylum, Paramylum (HABERMANN, *A.* 172, 11) und Maltose (HERZFELD, *A.* 220, 347) mit Brom und Silberoxyd. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Glykose, 5 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom, in der Kälte, stehen bis alles flüssige Brom verschwunden ist, und erhitzt dann, bis alles freie Brom entfernt ist. Man verdünnt nun die Lösung wieder bis zum ursprünglichen Volumen, bestimmt in der Lösung den Bromgehalt und fügt, nach dem Erkalten, die zur Neutralisation des Bromwasserstoffes erforderliche Menge Bleicarbonat hinzu. Man verdampft hierauf die Lösung auf dasselbe Volumen, lässt 24 Stunden kalt stehen, filtrirt vom $PbBr_2$ ab und entfernt die letzten Spuren Brom durch Ag_2O. Das gelöste Silber wird durch H_2S gefällt, die freie Säure mit $CaCO_3$ neutralisirt und das Calciumsalz wiederholt umkrystallisirt (KILIANI, KLEEMANN, *B.* 17, 1298).

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium, $2H_2O$ (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Wandelt sich, bei längerem Stehen über H_2SO_4, theilweise in ein Anhydrid (Lakton) um (K., K.). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 5,8^0$ (HERZFELD). Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *A* 205, 185). Zerfällt bei anhaltendem Behandeln mit Brom in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, *A.* 162, 301). Mit Ag_2O entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu dem Anhydrid der normalen Oxycapronsäure $C_6H_{12}O_3$ reducirt (KILIANI, KLEEMANN). — Die Alkalisalze krystallisiren nicht (H., H.). Auch HERZFELD konnte die Alkalisalze der Glykonsäure nicht krystallisirt erhalten. Die von GRIESSHAMMER beschriebenen, krystallisirten Salze: $(NH_4)_2.C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$ und $K.C_6H_{11}O_7 + 3H_2O$ waren vielleicht zuckersaure Salze. — Eine wässerige Glykonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$. Gruppen verwachsener Wärzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Verliert alles Wasser im Exsiccator (KILIANI, KLEEMANN). Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz hält $1H_2O$, das nicht über $CaCl_2$ entweicht (HERZFELD). Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von $16,5^0$ lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 299). Unlöslich in Alkohol. $[\alpha]_D = 5,9^0$ (H.). — $Ca.C_6H_{10}O_7$ (bei 120^0). *Darstellung.* Man trägt in eine lauwarme Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, *A.* 158, 257). — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von $15,5^0$ lösen 3,3 Thle. und bei 27^0 17,1 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, *A.* 162, 301). Hält $2H_2O$ (GRIESSHAMMER). — $Ba.C_6H_{10}O_7$ (bei 120^0) (H., *A.* 158, 258). Hält, nach dem Trocknen über $CaCl_2$, $1H_2O$ (HERZFELD). — $Zn(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ (G.). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt nicht. Unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2$ (G.). — $Pb_2.C_6H_8O_7$ (bei 120^0). *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig.

Aethylester $2C_6H_{11}O_7.C_2H_5 + CaCl_2$. *Darstellung.* Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 127). — Krystalle. Versetzt man die wässerige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und koncentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vakuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavellitartig gruppirte Nadeln.

Paraglykonsäure $C_6H_{12}O_7$. *Bildung.* Bleibt Glykonsäure einige Zeit mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Berührung, so löst sie sich, und verdampft man die mit NH_3 neutralisirte Lösung, so krystallisirt paraglykonsaures Ammoniak (HÖNIG, *M.* 1, 49). Die freie Säure ist ein in absolutem Alkohol unlöslicher Syrup. Ihre wässerige Lösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$NH_4.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°). Monokline Krystalle. Wenig löslich in Alkohol von 60%. — $K.C_6H_{11}O_7$ (bei 100°). Monokline Krystalle. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Amorph, wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Glasartige, amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Pb_2.C_6H_8O_7$. Durch Fällen eines paraglykonsauren Salzes mit Bleiessig.

2. **Laktonsäure** (Galaktonsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, *A.* 122, 96), Arabinose (KILIANI, *B.* 13, 2307) oder Galaktose (KILIANI, *B.* 18, 1552) mit Brom. — *Darstellung.* Man kocht 100 g Milchzucker vier Stunden lang mit 400 g Schwefelsäure (von 5%), neutralisirt mit Baryt, verdampft Filtrat und Waschwasser auf 300 g und versetzt die 35° warme Flüssigkeit mit 200 g Brom (KILIANI, *B.* 18, 1552). Man entfernt, nach einer Stunde, das freie Brom durch Erwärmen und dann die Bromwasserstoffsäure durch Ag_2O, in der Kälte. Das durch H_2S entsilberte Filtrat kocht man mit $CdCO_3$. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man durch H_2S zerlegt (KILIANI, *B.* 13, 2307).

Krystallisirt, beim Stehen der wässerigen Lösung über H_2SO_4, im Vakuum, in Nädelchen. Zerfließlich. Verliert bei 95—100° $1H_2O$, dabei in ein Gummi übergehend, das kaum sauer reagirt. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Dreht die Polarisationsebene schwach nach links. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Jodwasserstoffsäure in das Anhydrid der γ-Oxycapronsäure umgewandelt. Einbasisch-zweiatomige Säure. — $NH_4.C_6H_{11}O_7$. Große monokline Krystalle. — $Na.C_6H_{11}O_7 + 2H_2O$. — $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$. Monokline Tafeln (KILIANI, *B.* 14, 651). Verliert bei 100° $4H_2O$. Eine lauwarme, wässerige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich das Salz $Ca.C_6H_{10}O_7$ (?) fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$ und Barytwasser, schon in der Kälte, das Salz $Ba.C_6H_{10}O_7$ (?) (HLASIWETZ, *A.* 158, 259). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$. Krystallisirt aus koncentrirter, heißer Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit $1H_2O$. Bei freiwilligem Verdunsten schießen monokline Krystallbüschel mit $4H_2O$ an. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$ (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

3. **Arabonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Arabinose mit Brom (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 379). — *Darstellung.* Wie bei Galaktonsäure. — Syrup. Erstarrt bei mehrwöchentlichem Stehen im Vakuum, über H_2SO_4, zu mikroskopischen Nadeln. — Das Cadmiumsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; es wird daraus, durch Alkohol, in seideglänzenden Nadeln gefällt.

4. **Säure aus Glycerinsäure.** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, *A.* 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. — $Ba.C_6H_8O_6$. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

5. **Glykogensäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Glykogen $C_6H_{10}O_5$ mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, *A.* 182, 206). Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$. Große Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt beim Kochen mit Barytwasser einen Niederschlag $C_6H_{10}O_7.Ba$ (bei 100°). — $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). Gummi, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6H_8O_7$. *Bildung.* Beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker oder Bleiessig oder des Calciumsalzes mit Bleiessig. — $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$ (bei 100°). — $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$.

6. **Mannitsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, *A.* 118, 259). $C_6H_{14}O_6 + O_2 = C_6H_{12}O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Mannit mit 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei 30—40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei 20—30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S.

Syrup. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol.

$Ca.C_6H_{10}O_7$. Pulver wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. $Pb.C_6H_{10}O_7$. *Darstellung.* Durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd. — Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzartig. — $Cu.C_6H_{10}O_7$. — $Ag_2.C_6H_{10}O_7$. Käsiger Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$.

1. Säuren $C_5H_8O_7$.

1. **Aposorbinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin $C_6H_{12}O_6$ durch Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 243). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) und 2½ Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Darstellung des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird durch Calciumacetat Mesoweinsäure und dann durch Bleizucker Aposorbinsäure niedergeschlagen.

Blättchen oder dünne Rhomboëder. Schmilzt unter Wasserverlust bei 110°. 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von 15°. Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ca.C_5H_6O_7 + 4H_2O$. — $Pb_2.C_5H_4O_7 + H_2O$. Nicht krystallinisch. — $Ag_2.C_5H_6O_7$. Amorph.

2. **Cassonsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, *J.* 1859, 548) oder Glykonsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667) durch Salpetersäure. — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure (als oxalsaures und zuckersaures Calcium und als zuckersaures Ammoniak) und fällt durch Bleizucker die Cassonsäure aus.

Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze. — $Ba.C_5H_6O_7$ (bei 98°) Niederschlag. Zersetzt sich bei 112 bis 115°. Löslich in Salmiak.

2. Säuren $C_6H_{10}O_7$.

1. **Trioxyadipinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Tribromadipinsäure $C_6H_7Br_3O_4$ mit Barytwasser (LIMPRICHT, *A.* 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. — $Ba.C_6H_8O_7 + ½H_2O$ (bei 85°). Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol.

Dieselbe(?) Trioxyadipinsäure entsteht bei zweitägigem Erwärmen von 1 Thl. Metasaccharin mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50° (KILIANI, *B.* 18, 644). Man neutralisirt die Lösung mit $CaCO_3$ und verdunstet sie dann. — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Metasaccharin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50°, verdampft, nach beendeter Oxydation, auf die Hälfte des Volumens und lässt 24 Stunden lang kalt stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf Thonplatten getrocknet und die beigemengte Oxalsäure, durch die theoretische Menge Kalk, entfernt (KILIANI, *B.* 18, 1555). — Kleine, monokline Tafeln (aus Wasser) (HAUSHOFER, *B.* 18, 1555). Schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Adipinsäure reducirt.

Salze: KILIANI, *B.* 18, 1556. — $Ca.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Fällt beim Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser in charakteristischen, rhombischen Krystallen aus. Ist selbst in heifsem Wasser äufserst schwer löslich. Schwer löslich in Essigsäure. — $Zn.C_6H_8O_7 + 3½H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Hllblaue Kügeelchen. — $Ag_2.C_6H_8O_7$. Schmale Täfelchen.

2. **Hydruvinsäure.** $O[(CH_3)C(OH).CO_2H]_2$ (?). *Bildung.* Man fällt Brenztraubensäure mit Barytwasser und zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit CO_2 (BÖTTINGER, *A.* 208, 129). $2C_3H_4O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_7$. — Dicker Syrup. Das basische Baryumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Oxalsäure, Uvitinsäure $C_9H_8O_4$, Uvitonsäure $C_9H_{14}O_9$ und etwas Essigsäure (BÖTTINGER, *A.* 172, 253; 188, 313; 208, 219; FINCKH, *A.* 122, 182). — $Ca.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Körnig-sandiges Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch Fällen der Säure mit überschüssigem Barytwasser erhält man das basische Salz $(Ba.C_6H_8O_7)_2.Ba_3(C_6H_7O_7)_2$. — $Zn.C_6H_8O_7$. Gleicht dem neutralen Baryumsalze.

3. **Glykuronsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von α- oder β-Camphoglykuronsäure mit fünfprocentiger Salzsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 437). $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{16}O_2$ (Campherol). Beim Kochen von Urochloralsäure oder Urobutyrchloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, *H.* 6, 489; E. KÜLZ, *Arch. f.*

Physiol. 28, 521). $C_8H_{11}Cl_3O_7$ (Urochloralsäure) + H_2O = $C_6H_{10}O_7$ + $C_2H_3Cl_3O$ (Trichloräthylalkohol). Beim Erhitzen von Euxanthinsäure mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf 140° (SPIEGEL, *B.* 15, 1965). $C_{19}H_{16}O_{10}$ + H_2O = $C_6H_{10}O_7$ + $C_{13}H_8O_4$ (Euxanthon).

Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Abdampfen oder Stehen in das krystallisirte Anhydrid $C_6H_8O_6$ über. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit CrO_3 und Schwefelsäure: CO_2, Ameisensäure und Camphersäure.

Das neutrale Baryumsalz $Ba(C_6H_9O_7)_2$ ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer koncentrirten wässerigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisirt in kleinen Säulen und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

Anhydrid $C_6H_8O_6$. Monokline Krystalle (GRÜNLING, *J.* 1883, 1094). Schmilzt unter Zersetzung bei 167° (SPIEGEL, *B.* 15, 1966). Schmeckt süfslich. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässerige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Hindert die Fällung des Kupferoxydes durch Alkalien.

4. **Saccharonsäure** $CO_2H.(OH)C(CH_3).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (S. 667) mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,375) auf 35° (KILIANI, *A.* 218, 363). Man verdunstet die stark verdünnte Flüssigkeit zur Trockne und wiederholt das Verdünnen und Abdampfen bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure. Dann wird der Rückstand in viel Wasser gelöst und die vorhandene Oxalsäure durch die theoretische Menge Kalk gefällt. Man dampft ein und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus der ätherischen Lösung sich ausscheidende Anhydrid der Säure wird aus Wasser umkrystallisirt.

Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid. Salze der Säure entstehen beim Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden. Die Alkalisalze werden durch Bleizucker gefällt. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Syrup, der bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallisirt. — $Ca.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Gummiartig. — $Ag_2.C_6H_8O_7$ (im Vakuum getrocknet). Flockiger Niederschlag. Wird bei 100° schwarz.

Anhydrid (Saccharon) $C_6H_8O_6$ + H_2O. Grofse, dicke, stark glänzende, trimetrische Tafeln. Verliert im Vakuum einen Theil des Krystallwassers, den Rest bei 100°. Linksdrehend; für $p = 1{,}7857$ und $t = 18°$ ist $[\alpha]_D = -6{,}1°$ (KILIANI, *A.* 218, 364). Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erst eine (zweibasische) Säure $C_6H_8O_4$ und dann α-Methylglutarsäure $C_6H_{10}O_4$. Verhält sich wie eine einbasische Säure, liefert aber beim Kochen mit Basen Salze der Saccharonsäure. Die Salze des Anhydrids werden durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt, auch nicht durch $Ag.NO_3$. — $NH_4.C_6H_7O_6$. Krystalle, erhalten durch Verdunsten an der Luft einer mit NH_3 neutralisirten, kalten, wässerigen Lösung des Anhydrids. — $Na.C_6H_7O_6$. Wird durch Versetzen des Anhydrids mit (½ Mol.) Soda dargestellt. Trimetrische Prismen, die neutral reagiren. Krystallisirt auch mit $1H_2O$ ebenfalls trimetrisch.

5. **Säure** $C_6H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_9ClO_6$ (Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 508). — Syrup. — $Ba_3(C_6H_7O_7)_2$ + $2H_2O$. Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

3. **Trimethylcarbinolglykuronsäure** $C_{10}H_{18}O_7$. *Bildung.* Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Trimethylcarbinol (THIERFELDER, MERING, *H.* 9, 514). — *Darstellung.* Der stark koncentrirte Harn wird mit H_2SO_4 angesäuert, wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt und dann mit Aetheralkohol ausgeschüttelt. Den letzteren Auszug destillirt man ab, neutralisirt den Rückstand mit Barytwasser, dampft ein, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt wieder erst mit Aether (um Hippursäure zu entfernen) und dann mit Aetheralkohol. Der letztere Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Baryt neutralisirt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Man verdunstet das Filtrat zum Syrup, wäscht diesen mit kaltem absolutem Alkohol und kocht ihn dann mit absolutem Alkohol aus. Hierbei krystallisirt das Salz $K.C_{10}H_{17}O_7$ aus. — Das Salz $K.C_{10}H_{17}O_7$ (bei 105°) bildet Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol. Es ist linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 zerfällt es in $KHSO_4$, Trimethylcarbinol und Glykuronsäure.

4. **Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure** $C_{11}H_{20}O_7$. *Bildung.* Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Dimethyläthylcarbinol (THIERFELDER, MERING,

H. 9, 515). — *Darstellung.* Wie bei Trimethylcarbinolglykuronsäure. — Das Salz $K.C_{11}H_{19}O_7$ (bei 105°) verhält sich ganz wie das Kaliumsalz der Trimethylcarbinolglykuronsäure. Es ist linksdrehend. Wird beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Dimethyläthylcarbinol, $KHSO_4$ und Glykuronsäure gespalten.

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

1. Oxyäthenyltricarbonsäure $C_5H_6O_7 = (CO_2H)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_7H_{10}O_7 = (CO_2H)_2.C(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloräthenyltricarbonsäureester $C_5H_2ClO_6(C_2H_5)_3$ mit alkoholischem Kali in der Kälte (BISCHOFF, *A.* 214, 51). — $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag.

2. Säuren $C_6H_8O_7$.

1. **Citronensäure** $C_6H_8O_7 + H_2O = CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H + H_2O$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von Citrus medica, Citrus Aurantium, Vaccinium vitis idaea (Preisselbeeren), Vaccinium oxycoccos (Moosbeere) (SCHEELE [1784]); in Drosera intermedia (G. STEIN, *B.* 12, 1603). Neben Aepfelsäure: in den Früchten von Ribes grossularia (Stachelbeere), Ribes rubrum (rothe Johannisbeere), Vaccinium Myrtillus (Heidelbeere oder Blaubeere), Rubus idaeus (Himbeere), Rubus chamaemorus, im Kraute von Chelidonium majus (in ansehnlicher Menge) (HAITINGER, *M.* 2, 485); neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden (VAUQUELIN), in den Vogelbeeren (LIEBIG, *A.* 5, 141). An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsaft von Lactuca sativa u. s. w. Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (ROCHLEDER, *A.* 80, 322), in den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *A.* 82, 343), in einigen Pilzen (DESSAIGNES, *A.* 89, 120), in den Runkelrüben (MICHAELIS, *J.* 1851, 394) an Kalk gebunden (SCHRADER, *A.* 121, 370), in den Eicheln (BRACONNOT, *J.* 1849, 486), in den unreifen Früchten von Solanum Lycopersicon (BERTAGNINI, *J.* 1855, 478; PLUMMER, *J.* 1860, 562; LANCASTER (*J.* 1860, 562) will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (WITTSTEIN, *J.* 1857, 520). — *Bildung.* Das Nitril $(CH_2.CN)_2.C(OH).CO_2H$ entsteht beim Kochen von s-dichloroxyisobuttersaurem Natrium mit KCN (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 21). $(CH_2Cl)_2.C(OH).CO_2Na + 2KCN = (CH_2.CN)_2.C(OH).CO_2Na + 2KCl$. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird dieses Nitril in Citronensäure übergeführt. — *Darstellung.* Man lässt Citronensaft gähren, sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheiſs und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. Nach PERRET (*Bl.* 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt, und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden. 100 Thle. Citronen geben $5^1/_2$ Thl. Citronensäure. — Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (TILLOY, *Berz. Jahresb.* 8, 245); Preisselbeeren geben 1—1,2% Säure (GRAEGER, *J.* 1873, 590); in 1 l Saft von unreifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (WRIGHT, PATTERSON, *B.* 11, 152).

Anwendung der Citronensäure: in der Kattundruckerei, in der Medicin, zu häuslichem Gebrauch und zu Getränken.

Spec. Gew. der wässerigen Citronensäurelösungen.

Procentgehalt	Spec. Gew. bei 12°	Procentgehalt	Spec. Gew. bei 15°
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0805
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076
(SCHIFF.)		(GERLACH, *J.* 1859, 44.)	

Rhombische Prismen (HEUSSER, *P.* 88, 122; CH. CLOËZ, *Bl.* 36, 648). Spec. Gew. = 1,542 (SCHIFF, *A.* 113, 190), = 1,553 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Molekularbrechungs-

vermögen = 67,11 (ber. = 67,7) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 356). Verbrennungswärme für 1 g = 2,397 cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 302). Löslich in 3/4 Thln. kaltem Wasser (VAUQUELIN); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (SCHIFF). Bei 15° lösen 100 Thle. Alkohol (90%) 52,85 Thle., 100 Thle. absoluter Alkohol 75,90 Thle.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. wasserfreier Citronensäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 244). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen 9,1 Thl. krystallisirte Säure (LIPPMANN, *B.* 12, 1650).

Ausdehnung und Siedepunkt der wässerigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48.

Krystallisirte Citronensäure schmilzt bei 100°, die wasserfreie bei 153—154°. Erhitzt man sie auf 175°, so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure $C_5H_6O_6$ über; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in CO_2, Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure $C_5H_6O_4$. Beim Erhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf 160° zerfällt die Citronensäure in CO_2, Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 265). Erhitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. koncentrirter Schwefelsäure auf 170°, so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3—4 Vol. koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 140—150°, entsteht Akonitsäure, bei 190—200° Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$, neben einem Gasgemisch aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2 bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°) wird etwas Akonitsäure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden CO_2, Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139, 269; vgl. MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). Von koncentrirter Salpetersäure wird Citronensäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. Angesäuerte Chamäleonlösung oxydirt zu CO_2 und Aceton (PÉAN, *J.* 1858, 585). Neutrale Chamäleonlösung giebt kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper (FLEISCHER, *B.* 5, 353). Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so erfolgt zunächst Spaltung in Ameisensäure und Acetondicarbonsäure $C_5H_6O_5$, dann entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol. CO_2 und 3 Vol. CO bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure $C_5H_8SO_5$. Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit $PbCO_3$, entfernt das gelöste Blei durch H_2S und stellt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhält man Krystalle $(C_5H_7SO_5)_2Ba$ (bei 60—70°). Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist. Bei 100° färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet es $BaCO_3$ ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz $Ba(C_3H_5SO_4)_2$ (Acetonsulfonsäure?) gewinnen. Beim Erhitzen von Citronensäure mit syrupdicker Phosphorsäure entweicht ein Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol. CO und 2 Vol. CO_2; ebenso verhält sich Citronensäure gegen Schwefelsäure (VANGEL, *B.* 13, 357). Beim Behandeln eines Gemenges von Citronensäure und Resorcin mit Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Methylumbellsäure $C_{10}H_{10}O_4$. Die Citronensäure verhält sich hierbei ähnlich wie die Aepfelsäure (S. 640). Chlor, in eine wässerige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt Perchloraceton C_3Cl_6O. Lässt man Chlor auf eine koncentrirte wässerige Lösung von Natriumcitrat einwirken, so entstehen Perchloraceton, $CHCl_3$ und CO_2. Brom wirkt selbst im direkten Sonnenlichte und bei 100° nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom, in wässeriges Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromaceton. Aus PCl_5 und Citronensäure entsteht zunächst das Chlorid $C_6H_8O_6.Cl_2$ (s. Citronensäurechlorid). $POCl_3$ und Citronensäure: SCHIFF, *A.* 172, 360. Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt Citronensäure zu CO_2 und Aceton (PÉAN). Beim Schmelzen von Citronensäure mit Aetzkali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* 26, 158). Bei der Destillation von citronensaurem Natrium mit (2 Thln.) Kalk wird Aceton gebildet (FREYDL, *M.* 4, 151). Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung (CLAUS, *B.* 8, 155, 863; vgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 709; *B.* 8, 732).

Bei der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden CO_2 und Buttersäure gebildet (PHIPSON, *J.* 1862, 312). Bei der Gährung von Calciumcitrat mit faulem Käse treten CO_2, Wasserstoff und Essigsäure auf (HOW, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung von citronensauren Alkalien mit Mandelkleienauszug erhält man CO_2 und Essigsäure (BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwaschwasser und $CaCO_3$ in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 1896).

Reaktionen der Citronensäure. Die Citronensäure unterscheidet sich von der

Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässeriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weifsen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das Baryumsalz (s. d.). — Erhitzt man 1 Thl. Citonensäure mit 6 Thln. Ammoniak sechs Stunden lang, im Rohr, auf 110—120° und giefst dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mmg Citronensäure, aber nicht mit 5 mmg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74; vgl. MANN, *Fr.* 24, 202).

Quantitative Bestimmung der Citronensäure. Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als $BaSO_4$ gewogen (CREUSE, *J.* 1873, 970).

Trennung der Citronensäure von der Weinsäure (FLEISCHER, *Fr.* 13, 328). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol. Das Filtrat fällt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titrirt man mit $^1/_2$ Normalammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *A.* [5] 25, 245. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

Einfluss der citronensauren Salze auf die Fällung von Metalloxyden: SPILLER, *J.* 1857, 569; LEBAIGUE, *J.* 1864, 689.

$NH_4.C_6H_7O_7$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $(NH_4)_2.C_6H_6O_7$. Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468—1,486 bei 20—22,5° 4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $(NH_4)_3.C_6H_5O_7 + H_2O$. Sehr zerfliefsliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). — $(NH_3)_3.(C_6H_8O_7)_2$. Trikline Krystalle (HEUSSER). — $Na.C_6H_7O_7 + H_2O$. Spiefse (HELDT). — $Na_2.C_6H_6O_7 + H_2O$. Nadeln (HELDT). — $Na_3.C_6H_5O_7 + 5^1/_2 H_2O$. Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb 60° mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei 23,5° (CLARKE). — $K.C_6H_7O_7 + 2H_2O$ (HELDT). — $K_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER). — $K_3.C_6H_5O_7 + H_2O$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$ (HELDT). — $K_3.C_6H_5O_7 + Na_3.C_6H_5O_7 + 6^1/_2 H_2O$ (HELDT). Die Darstellung eines Salzes $K_2Na.C_6H_5O_7$ oder $KNa_2.C_6H_5O_7$ gelang nicht (KÄMMERER).

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdunsten der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei 150° noch $1H_2O$ zurück; wird bei 210° wasserfrei (HELDT). Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel.) — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag $Mg_{11}H_2(C_6H_4O_7)_6 + 13H_2O$ aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in NH_3; die Lösung giebt beim Einkochen zunächst das Salz $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$ und dann $Mg_8H_4(C_6H_4O_7)_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, *A.* 170, 171). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. — $Mg(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Ca.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT). — $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thln. Wasser wird durch Natriumacetat, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ gefällt (KÄMMERER). — $Sr.C_6H_6O_7 + H_2O$ (HELDT); — $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ (HELDT; KÄMMERER) — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A.* 148, 301. — $2Ba.C_6H_6O_7 + Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ (H.). — $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$. Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit $5H_2O$ aus (K.). Erhitzt man das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$ mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3^1/_2 H_2O$ über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden

kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das siebenfach und das fünffach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasserbade, in das $3^1/_2$ fach gewässerte Salze über (K., *A.* 170, 178). — $2Zn.C_6H_6O_7 + Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (H.). — $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, beim Kochen, körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist schwer löslich in Wasser. — $Zn.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $Cd_3(C_6H_5O_7)_2$. Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz ist amorph, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält $10H_2O$. Aus heifsen Lösungen wird ein amorpher Niederschlag mit $5H_2O$ erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und nach mehrstündigem Erhitzen krystallinisch wird (K., *A.* 178, 309). Aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes scheidet sich beim Abdampfen zunächst das Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 18H_2O$ in Nadeln ab und dann das mikrokrystallinische Salz $Cd_9H_2(C_6H_4O_7)_5 + 27H_2O$ (K., *A.* 170, 184). — $Hg.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.).

Borcitronensäure (SCHEIBE, *J.* 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vermögen 1 Mol. Borsäure in Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure $C_{12}H_{15}(BO)O_{14} + H_2O$ (bei 80°), eine strahlig-krystallinische Masse. Sie ist zerfliefslich, inaktiv, bräunt Curcumapapier; wird durch Kochen mit Kalkwasser gefällt. — Durch Versetzen der Lösung citronensaurer Alkalien mit Borsäure erhält man die Salze: $K.C_6H_6(BO)O_7 + H_2O$, — $K_2.C_6H_4(BO)_2O_7 + 2H_2O$, — $K_3.C_6H_5O_7.3HBO_2$ (unlöslich in Alkohol). — Das Salz $K.C_{12}H_{13}(BO)_2O_{14} + 2H_2O$ krystallisirt rhombisch. — $Mg(C_6H_7O_7)_2.2HBO_2$, — $Mg_2(C_6H_6O_7)_2.4HBO_2$ und $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 6HBO_2$ sind glasige Massen (SCH.).

$Al(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (L.). — $La.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). — $Tl_3.C_6H_5O_7$ (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). — $Ce.C_6H_5O_7 + 3^1/_2H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Sm.C_6H_5O_7 + 6H_2O$. Amorpher Niederschlag. Verliert bei 100° $5H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). — $Pb.C_6H_6O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Ammoniak. — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Niederschlag ist amorph und hält $1H_2O$ (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat und digerirt den Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krystallinisch und hält dann $3H_2O$ (K.). — $Pb_2.C_6H_4O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Ammoniumcitrat mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 179); beim Kochen des Salzes $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ mit Ammoniak (KÄMMERER, *A.* 170, 189). Amorph. Hält $2H_2O$ (K.), bei 100° $1H_2O$ (O.). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 2PbO + 3H_2O$ (bei 100°) (OTTO). — $Pb_3(C_6H_5O_7)_2.4PbO$ (KRUG, *A.* 127, 180).

$Sb.C_6H_5O_7 + K_3.C_6H_5O_7 + 2^1/_2H_2O$ (THAULOW, *A.* 27, 334). — $Bi.C_6H_5O_7$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen von 10 Thln. basisch-salpetersaurem Wismuth mit 7 Thln. Citronensäure und 30—40 Thln. Wasser (ROTHER, *J.* 1876, 564). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisirt: $Bi.C_6H_5O_7.3NH_3 + 3H_2O$. BARTLETT (*Z.* 1865, 350) erhielt beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung das Salz $Bi.C_6H_5O_7.NH_3 + 3H_2O$. Nach CAVAZZI (*G.* 14, 289) fällt beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von Wismuthcitrat ein gelatinöser Niederschlag $Bi.C_6H_5O_7.4Bi(OH)_3$ aus. Kocht man die ammoniakalische Lösung, so resultiren, je nach der Dauer des Kochens, die Salze $(NH_4)_2(BiO).C_6H_5O_7$ und $NH_4(BiO).C_6H_6O_7$ (C.). — $Mn.C_6H_6O_7 + H_2O$ (H.). Hält nur $^1/_2H_2O$ (K.). — $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Manganacetat mit Citronensäure (K.). — $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$; — $Mn_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18H_2O$ (K.). — $Mn.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2$ (LANDRIN). — $Fe.C_6H_6O_7 + H_2O$. Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Citronensäure (K., *A.* 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält man das in der Medicin verwendete Salz $Fe.C_6H_5O_7 + 1^1/_2H_2O$ (RIECKHER, *J.* 1873, 594). Nach SCHIFF (*A.* 125, 147) entsteht zunächst das Salz $(FeO).C_6H_7O_7 + 2H_2O$, das bei 150° in $Fe.C_6H_5O_7$ übergeht. Letzteres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_3.C_6H_5O_7$. Grünes Salz, wird in der Medicin verwendet. — $Fe.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_6O_7$; — $Fe.C_6H_5O_7 + NH_4.C_6H_7O_7$ (ROTHER, *J.* 1876, 565; vgl. RIECKHER, *J.* 1873, 595). — $(FeO)_2(NH_4).C_6H_5O_7 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydulcitrat in Ammoniak an der Luft erhielt MÉHU (*J.* 1873, 570) das Salz $Fe_2(NH_4)_2(C_6H_4O_7)_2 + 3H_2O$. — $Fe(OH)(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (LANDRIN). — $Co_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$ (H.). Hält bei 100° noch $10H_2O$. — $Co(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (LANDRIN). — $Ni_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$. Hält bei 100° $3H_2O$ (H.) — $Ni.(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ (L.). — $Cu_2.C_6H_4O_7 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronensäure (H.); beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit (2 Mol.) Kupfersulfat; auch aus Citronensäure und Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei 100° $2H_2O$ und wird blau; bei 150° ist es wasserfrei (H.). — $Cu_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15H_2O$ (K., *A.* 170, 187). — $Cu(NH_4)_4(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$ (L.). — $Ag_2.C_6H_6O_7$ (RÖNNEFAHRT, *J.* 1876, 562). — $Ag_3.C_6H_5O_7$. Pulveriger Niederschlag (LIEBIG, *A.* 26, 118). Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak oder mit wenig Wasser, unter Abscheidung von Silber. Das trockene Salz absorbirt 4—5 Mol. NH_3; von

wässerigem Ammoniak braucht das Salz 6 Mol. NH_3 zur Lösung (REYCHLER, *B.* 17, 2263). — $Ag_3.C_6H_5O_7 + NH_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (WÖHLER, *A.* 97, 18). Das Salz $Ag_3.C_6H_5O_7$ zerfällt beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 100° in Citronensäure und citronensaures Silberoxydul $Ag_6.C_6H_5O_7$ (WÖHLER, *A.* 97, 18). Letzteres löst sich langsam in Wasser mit weinrother Farbe. — $Ag_2.Ca.C_6H_4O_7$ (CHODNEW, *A.* 53, 286).

Monomethylester (Methylcitronensäure) $C_7H_{10}O_7 = C_6H_7O_7.CH_3$. *Bildung.* Entsteht neben dem Dimethylester und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass sein Calciumsalz in Wasser sehr löslich und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensaures Calcium ist in Alkohol leicht löslich (DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

Dimethylester (Dimethylcitronensäure) $C_8H_{12}O_7 = C_6H_6O_7(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Citronensäuretrimethylester (ST. EVRE, *A.* 60, 325; DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

Trimethylester $C_9H_{14}O_7 = C_6H_5O_7(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, *A.* 60, 325).

Trikline Krystalle. Schmelzp.: 78,5—79°; siedet bei 283—287°, dabei theilweise in Wasser und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Siedep.: 176° bei 16 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2683). Giebt mit PCl_5 Chlortricarballylsäuremethylester $C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$.

Monoäthylester (Aethylcitronensäure) $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7.C_2H_5$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe den Diäthylester (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit Essigäther (KREITMAIR, *B.* 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW und EGHIS (*Ж.* 7, 159) beschreiben den Monoäthylester als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$Na_2.C_8H_{10}O_7$ (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfliefst an der Luft (K.). — Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_{10}O_7$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, daraus in rhombischen Täfelchen krystallisirend (CLAUS). Ist nach PETRIEW und EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

Diäthylester (Diäthylcitronensäure) $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Monoäthylester, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester, in Gegenwart von wenig Wasser (CLAUS, *B.* 8, 867). Man übergiefst das Produkt mit Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässerige Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleiben Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Lösen dieses Rückstandes in Wasser und Fällen mit Bleinitrat kann die Citronensäure daraus entfernt werden). Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt beim Verdunsten zunächst äthylcitronensaures Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylcitronensaure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. — $Na.C_{10}H_{15}O_7$ (bei 100°). Zerfliefst an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

Triäthylester $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD, *Gm.* 5, 849; MALAGUTI, *A.* 21, 267); beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, *A.* 47, 195; PEBAL, *A.* 98, 67). — *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Citronensäure in Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt das Gemenge einige Stunden im Wasserbade und verdampft dann in einer offenen Schale die meiste Salzsäure. Die rückständige Masse wird mit Aether und verdünnter Potaschelösung geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben, durch $CaCl_2$ entwässert und abdestillirt (CLAUS, *B.* 8, 867). — CONEN (*B.* 12, 1653) nimmt gleiche Theile Citronensäure und absoluten Alkohol, lässt, nach dem Sättigen mit HCl, 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke, und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vakuum destillirt. Die Waschwasser enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether auszieht.

Gelbliches Oel. Siedep.: 283° (MALAGUTI; CLAUS). Siedep.: 212—213° bei 30 bis 35 mm; 230—233° bei 100 mm; 253—255° bei 200 mm (CONEN). Siedep.: 185° bei 17 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20°/4° (CONEN). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam und wenig Wasser in äthyl- und diäthylcitronensaures Salz über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in starkem Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_6$(?) (PETRIEW, EGHIS, *Ж.* 7, 157). Geht beim Erhitzen mit PCl_3, im Rohr, auf 100° in Akonitsäureester (?) über.

Teträthylester $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_4O_7(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Aethyljodid (CONEN, *B.* 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzersetzt bei 237—238° bei 145—150 mm; spec. Gew. = 1,1022 bei 20°/4°. Kaum löslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Citronensäure und Alkohol.

Tripropylester $C_{15}H_{26}O_7 = C_6H_5O_7(C_3H_7)_3$. Siedep.: 198° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953).

Isoamylester (Isoamylcitronensäure) $C_{11}H_{18}O_7 = C_6H_7O_7.C_5H_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, *A.* 91, 318).

Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(NH_4)_2.C_{11}H_{16}O_7$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Na.C_{11}H_{17}O_7$. — $K.C_{11}H_{17}O_7$. Nadeln. — $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$. Blätter. — $Pb_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$.

Aethylisoamylester (Aethylisoamylcitronensäure) $C_{13}H_{22}O_7 = C_6H_6O_7(C_2H_5,C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Isoamylcitronensäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas (BREUNLIN, *A.* 91, 322). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

Citronensaures Glycerin. Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Glycerin auf 160° entsteht Citromonoglycerin $C_9H_{10}O_7 = C_6H_5(C_3H_5)O_7$, eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die bei der Behandlung mit Alkalien oder Bleioxyd in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, *J.* 1856, 603). — Erhitzt man Citronensäure mit überschüssigem Glycerin auf 160—170°, so entsteht gelbbraunes Citrodiglycerin $C_{12}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_3.C_6H_8O_7$. — Bei niederer Temperatur wird Glycerincitronensäure gebildet (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 313) erhielt beim Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine fadenziehende Masse $C_9H_{14}O_9$, die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht in Aether löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° entstand der Körper $C_9H_{10}O_7$. Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol oder Aether.

Mannitancitrat (Citromannitan) $C_{12}H_{14}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannit mit Citronensäure auf 130—140° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mannitandicitrat (Dicitromannitan) $C_{18}H_{20}O_{15}$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronensäure bei 140—150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent.

Wirkt Citronensäure bei niederer Temperatur auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Mannitcitronensäure.

Glykosecitronensäure $C_{21}H_{28}O_{23}$. *Bildung.* Aus Glykose und Citronensäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 81).

$C_{21}H_{20}O_{23}.Ca_4 + H_2O$.

Salpetersaure Citronensäure $C_6H_7NO_9 = (NO_3,CO_2H).C(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von entwässerter Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die gelöste Schwefelsäure durch $BaCO_3$, neutralisirt die Flüssigkeit mit K_2CO_3 und fällt die Salpetercitronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 448). — Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem Barytwasser einen unlöslichen Niederschlag. — $Ba_3(C_6H_4NO_9)_2$. — $Pb_3(C_6H_4NO_9)_2$.

Acetylcitronensäure $C_8H_{10}O_8$. Die Ester der Acetylcitronensäure zerfallen beim Erhitzen auf 250—280° in Essigsäure und Akonitsäureester.

Trimethylester $C_{11}H_{16}O_8 = C_2H_3O_2.C_3H_4(CO_2.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Citronensäure-Trimethylester und Acetylchlorid (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Flüssig. Siedep.: 280—282°. Siedep.: 171° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954).

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2,CO_2.C_2H_5).C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Citronensäure-Triäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 129, 192).

Flüssig. Siedep.: 288° (kor.). Siedep.: 197° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1954). Wird bei — 20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge vollkommen zerlegt in Alkohol, Essigsäure und Citronensäure.

Tripropylester $C_{17}H_{28}O_8 = C_8H_7O_8(C_3H_7)_3$. Siedep.: 205° bei 13 mm (A., KL., *B.* 18, 1954).

Citronensäurechlorid. PCl_5 wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der Gleichung ein: $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_8O_6.Cl_2 + POCl_3$. Das Chlorid $C_6H_8O_6.Cl_2$ bildet

feine Nadeln. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von HCl und Citronensäure. Erhitzt man es auf 100°, so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure $C_6H_6O_6$. Beim Erwärmen des Chlorids $C_6H_8O_6Cl_2$ mit PCl_5 entsteht ein Oel, vermuthlich Citrylchlorid $C_6H_5O_4.Cl_3$; wenigstens zerfällt das Oel durch Wasser in Salzsäure und Citronensäure. Durch weitere Einwirkung von PCl_5 geht das Oel in eine kirschrothe Flüssigkeit über, vielleicht Akonitsäurechlorid $C_6H_3O_3.Cl_3$ (PEBAL, *A.* 98, 71).

Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$. *Bildung.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Akonitsäure $C_6H_6O_6$ (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). — *Darstellung.* Man neutralisirt die Lösung von 174 g Akonitsäure in 1 l Wasser nahezu mit Soda und giebt, unter guter Kühlung, allmählich 55 g unterchloriger Säure (mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet), gelöst in 1 l Wasser, hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch H_2S aus, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether.

Aeufserst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen, bei gelindem Erwärmen, unter Abscheidung von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salzsäure und Oxycitronensäure $C_6H_8O_8$. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

2. **Isocitronensäure** $C_6H_8O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäurediäthylester mit alkoholischem Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Produktes mit Kalilauge (MORAWSKI, *J.* 1873, 593). — Prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser. Krystallisirt wasserfrei. Giebt beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser keinen Niederschlag. Das Silbersalz reducirt sich beim Kochen leichter als Silbercitrat.

3. Säure $C_7H_{10}O_7$.

1. **Oxycarballylsäure. Methyläthersäure** $C_7H_{10}O_7 = CH_3O.C_3H_4(CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Methoxydiallylessigsäure $CH_3O.C(C_3H_5)_2.CO_2H$ mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (SCHATZKY, *Ж.* 17, 85). Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis alle Oeltropfen verschwunden, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Syrup. — $K_3.C_7H_7O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_9O_7)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Wird, durch Sättigen der Säure mit $CaCO_3$ und Fällen der Lösung mit Alkohol, in Flocken erhalten. — $Ba(C_7H_9O_7)_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz.

2. **Hydromekonsäure** $C_7H_{10}O_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mekonsäure $C_7H_4O_7$ mit Natriumamalgam (KORFF, *A.* 138, 191). — Syrup. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied von Mekonsäure). Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Wird von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Zweibasische Säure; die Salze sind amorph.

$Ba.C_7H_8O_7 + 2H_2O$. Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — Pb. $C_7H_8O_7.PbO + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Bleiacetat. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. — $Ag_2.C_7H_8O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Körniger Niederschlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet beim Kochen mit NH_3 metallisches Silber ab.

4. Säure $C_8H_{12}O_7 = OH.C_3H_6.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allyläthenyltricarbonsäure $C_3H_5.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ in rauchender Bromwasserstoffsäure über Kali (HJELT, *B.* 16, 1258).

Anhydrid (Dicarbocaprolaktonsäure) $C_8H_{10}O_6 = \begin{array}{l}C_3H_6.C(CO_2H).CH_2.CO_2H\\ \quad\; O\text{———}CO\end{array}$

Trikline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und das Anhydrid der Säure $C_7H_{12}O_5$. Wird von Alkalien nur allmählich in die Säure $C_8H_{12}O_7$ übergeführt. — Verhält sich wie eine zweibasische Säure. — $Ba.C_8H_8O_6$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_7$.

1. Säure $C_6H_6O_7$.

Bildung. Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, *B.* 6, 486). Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt

man durch H_2S und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlage ab und fällt den gelösten Baryt durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vorkommen. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so scheidet sich das Salz $Ba.C_6H_4O_7$ ab.

2. Acettricarballylsäure $C_8H_{10}O_7 = CH_3.CO.C(CH_2.CO_2H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäureester mit Chloressigester (MIEHLE, *A.* 190, 323). $CH_3.CO.CNa(CH_2.CO_2.C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.C(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. — Acettricarballylsäuretriäthylester ist flüssig und siedet unter starker Zersetzung bei 280—300°. Beim Kochen mit koncentrirter alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt er vollständig in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure. $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5.OH + C_2H_3O_2K + C_6H_5O_6.K_3$.

3. Säure $C_8H_{10}O_7 = (CO_2H)_2.CH.C_4H_6O.CO_2H$.

Triäthylester $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Malonsäurediäthylester, Natriumalkoholat und Bromlävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 2286). $C_3H_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5.ONa + C_5H_6BrO_3.C_2H_5 = C_8H_7O_7(C_2H_5)_3 + NaBr + C_2H_6O$. — Flüssig. Siedep.: 280—285°; spec. Gew. = 1,097 bei 15°.

4. Säure $C_9H_{12}O_7$.

Bildung. Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, *A.* 191, 153). — *Darstellung.* Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 688.

Die freie Säure hinterbleibt, nach dem Eindampfen, als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen Krystallen erfüllt.

$Ba(C_9H_{11}O_7)_2 + 6H_2O$. Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht Silberlösung. Auf Zusatz von Kupferacetat bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von $Cu(C_9H_{11}O_7)_2.6CuO$, die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

5. Aeskuletinsäure $C_9H_{12}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit Baryt (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). — $Ba(C_9H_{11}O_7)_2$. — $(C_9H_{10}O_6)_6.5PbO$.

XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

1. Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$. *Bildung.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit $CaCO_3$ zunächst Krystalle des Salzes $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$ liefert (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507). — Die freie Säure ist halbflüssig, in Wasser und Aether löslich. Bei 140° verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste, krystallinische Säure $C_6H_8O_6$. — $Ca_3(C_6H_9O_8)_2$. Feine Nadeln. — $Ba_3(C_6H_9O_8)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser ziemlich löslich.

2. Carboglykonsäure $C_7H_{14}O_8$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von Glykose mit Blausäurelösung. Entsteht ebenso, aber langsamer, aus Rohrzucker (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 36, 144). $C_6H_{12}O_6 + CNH + 2H_2O = NH_4.C_7H_{13}O_8$. — Amorph; sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt.

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

1. Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure) $C_4H_6O_8 = (OH)_4.C_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von N_2O_3 in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung

von Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ (BARTH, *M.* 1, 869). Bei der Zersetzung einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure, in Gegenwart von etwas Aethylnitrit (KEKULÉ, *A.* 221, 247). — *Darstellung.* Man löst Nitroweinsäure in gleich viel Aether, giebt etwas rohes Aethylnitrit (Lösung von HNO_2 in Alkohol) hinzu, läſst einige Tage stehen, schüttelt dann mit Wasser und fällt die wässerige Lösung mit Soda. Die abgegossene ätherische Lösung lässt man wieder einige Tage stehen, schüttelt abermals mit Wasser und fällt mit Soda u. s. w. (KEKULÉ). — Die freie Säure ist äuſserst unbeständig. Versetzt man das Natriumsalz mit einer stärkeren Säure, so tritt Zersetzung, unter Entwickelung von CO_2, ein. Das Natriumsalz zersetzt sich bei 100° oder beim Erhitzen mit Wasser in CO_2 und Natriumtartronat. $Na_2.C_4H_4O_8 = CO_2 + Na_2.C_3H_2O_5 + H_2O$. Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure Traubensäure, inaktive Weinsäure und kleine Mengen Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (K.). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diisonitrosobernsteinsäure.

$Na_2.C_4H_4O_8 + 2H_2O$. Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich (GRUBER). Verliert bei 80—90° langsam $2H_2O$ (BARTH). Hält $2^1/_2 H_2O$ (?) (KEKULÉ). Verliert beim Trocknen zunächst Wasser und dann CO_2, unter Bildung von tartronsaurem Natrium, Soda und einem Tartronsäureanhydrid (?) (K.). — $Ba_3(C_4H_3O_8)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man löst das Natriumsalz bei 0° in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 215 bis 220° $3H_2O$.

2. Säuren $C_6H_{10}O_8$.

1. **Zuckersäure** $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Rohrzucker, Glykose (TROMMSDORFF, *A.* 8, 36; GUÉRIN, *A.* 8, 24) oder Milchzucker (LIEBIG, *A*, 113, 4) mit Salpetersäure (vgl. HESS, *Berz. Jahresb.* 18, 277; THAULOW, *A.* 27, 113). — *Darstellung.* Man erwärmt 2 Thle. Zucker mit 7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,27) bis zur beginnenden Gasentwickelung, dann lässt man die Flüssigkeit sich bis auf 60° abkühlen und erhält sie bei dieser Temperatur, bis Bräunung eintritt. Die Masse wird mit wenig Wasser verdünnt, von der auskrystallisirten Oxalsäure abgesogen und das Filtrat erst mit K_2CO_3 und dann mit Essigsäure übersättigt. Nach einigen Wochen oder Monaten krystallisirt saures zuckersaures Kalium, das man aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlauge liefert noch mehr von diesem Salz, aber gemengt mit Oxalat. Man löst dieses Gemenge in heiſsem, essigsäurehaltigem Wasser, fällt mit Calciumacetat, filtrirt und verdampft das Filtrat, nachdem man es mit NH_3 übersättigt hat. Es scheidet sich zuckersaures Calcium aus, das man in das saure Kaliumsalz überführt (HEINTZ, *J.* 1858, 251).

Erstarrt im Vakuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht und klebrig wird (HEINTZ, *A.* 51, 185). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether (H.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Giebt beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure Ameisensäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Bei anhaltendem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine Säure $C_4H_4O_3$ (?) (HEINTZ, *J.* 1860, 260). Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140—150° wird wenig Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572). Das Kaliumsalz mit (6 Mol.) PCl_5 erwärmt, lierfert Chlormukonsäure $C_6H_4Cl_2O_4$ (DE LA MOTTE; BELL, *B.* 12, 1272). Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in CO_2,NH_3 und Pyrrol (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962). $C_6H_8O_8(NH_4)_2 = C_4H_5N + 2CO_2 + NH_3 + 4H_2O$. Ebenso zerfällt das Aethylaminsalz in CO_2 und Aethylpyrrol $C_4H_4(C_2H_5)N$. Zuckersaures Kali wird durch Caseïn nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, *J.* 1854, 405). — Die Zuckersäure ist eine zweibasisch-fünfatomige Säure. Ihre neutralen Alkalisalze sind zerflieſslich, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

Salze: THAULOW; HESS; HEINTZ, *A.* 51, 187; LIEBIG.

$NH_4.C_6H_9O_8$ (HESS; HEINTZ). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° 24,35 Thle. Salz (GUÉRIN). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden (HEINTZ). — $K.C_6H_9O_8$. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 404). Löslich in 88—90 Thln. Wasser von 7° (HEINTZ, *Berz. Jahresb.* 25, 473). — $K_2.C_6H_8O_8$. Sehr leicht löslich, krystallisirt schwer (HEINTZ). — $Mg.C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). — $Ca.C_6H_8O_8 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich kaum in kochendem Wasser. — $Sr.C_6H_8O_8 + 1^1/_2 H_2O$ (LIEBIG). — $Ba.C_6H_8O_8$. Schwer löslich in Wasser (HEINTZ). — $Zn.C_6H_8O_8 + H_2O$ (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. — $Cd.C_6H_8O_8$ (HEINTZ). — $Pb.C_6H_8O_8$ (bei 80°). *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes in starker

Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* 1860, 261). — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG; HEINTZ; vgl. HESS). — $Pb.C_6H_8O_8 + PbCl_2$ (HEINTZ, *J.* 1859, 291). — $Bi_2.C_6H_4O_8 + 2H_2O$ (HEINTZ). — $Ag_2.C_6H_8O_8$.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man löst die Verbindung mit $CaCl_2$ in wenig Wasser und fällt mit Na_2SO_4 und Alkohol. Das Filtrat wird im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Bitter schmeckende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

$2C_6H_8O_8(C_2H_5)_2 + CaCl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von zuckersaurem Kalk in absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1858, 252).

Rhombische Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heifsem Wasser in Alkohol, $CaCl_2$ und Zuckersäure zerlegt.

Diacetylzuckersäureanhydrid $C_{10}H_{10}O_8 = C_4H_4(C_2H_3O_2)_2O(CO)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Acetylchlorid (BALTZER, *A.* 149, 238). $C_6H_{10}O_8 + 4C_2H_3OCl = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. — Feine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

Tetracetylzuckersäure-Diäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(C_2H_3O_2)_4.(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäure-Diäthylesters und Acetylchlorid in der Kälte (BALTZER, *A.* 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. **Isozuckersäure** $C_6H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer bei 30—40° bereiteten Lösung von salzsaurem Glykosamin $C_6H_{13}NO_5.HCl$ in Salpetersäure (vom spec. Gew. = 1,2) (TIEMANN, *B.* 17, 246). Man behandelt den erhaltenen Rückstand mit $CaCO_3$, fällt die Lösung des Calciumsalzes durch Alkohol und zerlegt dieses Salz durch Oxalsäure.

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Die wässerige Lösung ist rechtsdrehend. Liefert beim Erhitzen CO_2 und Brenzschleimsäure.

Das saure Kaliumsalz löst sich leicht in Wasser. — $Ca.C_6H_8O_8$. Krystalle. — $Ba.C_6H_8O_8$. Krystallkrusten. — $Cu.C_6H_8O_8$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt. — $Ag_2.C_6H_8O_8$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet beim Erwärmen mit etwas NH_3 einen Silberspiegel ab.

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Calciumsalz mit Alkohol und HCl und Ausschütteln des gebildeten Esters mit Aether (TIEMANN). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

3. **Parazuckersäure** $C_6H_{10}O_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Glycyrrhetin, beim Kochen von Glycyrrhizin (s. d.) mit verdünnter Schwefelsäure (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). Die filtrirte, saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ neutralisirt, die Lösung des Baryumsalzes koncentrirt und durch Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Sehr hygroskopisches, braunes Gummi. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser und Alkohol; reducirt FEHLING'sche Lösung. — Das saure Kalium-, das saure Calcium- und Cadmiumsalz sind amorph. — $Ba(C_6H_9O_8)_2$. Schwach gelbliches, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_6H_8O_8$. Amorph.

4. **Schleimsäure** $C_4H_4(OH)_4.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Milchzucker (SCHEELE), Pflanzenschleim und Gummiarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Dulcit (LAURENT, *A.* 76, 359), Melitose (BERTHELOT) und Galaktose (PASTEUR) mit Salpetersäure. — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 2 Thln. Wasser, entfernt das Feuer, sobald die stürmische Gasentwickelung beginnt, und dampft dann ein. Während des Eindampfens setzt man noch allmählich ½ Thl. Salpetersäure hinzu (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 44). Die beim Erkalten sich ausscheidende Schleimsäure wird abfiltrirt, mit viel Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. — Man erwärmt 100 g grobgepulverten Milchzucker mit 1200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis zu einem Volumen von 150—200 ccm, lässt dann erkalten, giebt 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab. Dieselbe wird mit 500 Thln. Wasser gewaschen. Ausbeute: 38—40 g Schleimsäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 224). Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (SCHWANERT, *A.* 116, 265). Galaktose liefert mit Salpetersäure 77,4% Schleimsäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 227).

Krystallpulver. Schmelzp.: 213°; schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 206°

(KENT, TOLLENS, *A.* 227, 230). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. 1 Thl. Säure löst sich bei 14° in 300 Thln. Wasser (K., T.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen Brenzschleimsäure u. a. Körper (KENT, TOLLENS). Geht beim Kochen mit Wasser in die isomere Paraschleimsäure über. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2, Pyroschleimsäure $C_5H_4O_3$, und etwas Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ (s. Phenole $C_{12}H_{10}O_2$). Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trockenen Destillation Pyrrol C_4H_5N, Carbopyrrolamid, CO_2 und NH_3. Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid, und bei der Destillation des Aethylaminsalzes: Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthyldicarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Triäthylamin- und Diisoamylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (BELL, *B.* 10, 1866). Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin, resp. Toluidin. Schleimsaures o-Toluidin, Benzidin und Naphtylamin werden bei der trockenen Destillation völlig zerstört. Bei der Destillation von schleimsaurem Kalium mit Diphenylamin entsteht ein Körper $C_{28}H_{26}N_2$; mit Methyldiphenylamin und Dimethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, keine Reaktion (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 2097). Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ gebildet (CRUM-BROWN, *A.* 125, 19), und daneben wenig Diphenylenoxyd (HEINZELMANN, *A.* 193, 186; KLINKHARDT). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Chlorid der Dichlormukonsäure $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2$. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit Ba_2S auf 200—210° entsteht β-thiophencarbonsaures Baryum $(C_5H_3SO_2)_2Ba$. Geht beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100—150° in Dehydroschleimsäure $C_6H_4O_5$ über. Das saure Kaliumsalz zersetzt sich bei 150—180° in CO_2 und brenzschleimsaures Salz (C. SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 600). $K.C_6H_9O_8 = CO_2 + K.C_5H_3O_3 + 3H_2O$. Das neutrale Kaliumsalz verliert bei 250° nur Wasser, so dass offenbar Dehydroschleimsäuresalz zurückbleibt (SCH., C.). $K_2.C_6H_8O_8 = K_2.C_6H_2O_5 + 3H_2O$. Liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Oxalsäure (GAY-LUSSAC, *P.* 17, 171). — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei CO_2, Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, *J.* 1860, 263). — Zweibasisch-sechsatomige Säure.

Salze: HAGEN, *A.* 64, 349; JOHNSON, *A.* 94, 225. — $NH_4.C_6H_9O_8$ (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. — $(NH_4)_2.C_6H_8O_8$ (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 91). — $Na.C_6H_9O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (J.). — $Na_2.C_6H_8O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (H.). Grofse trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 727). Verliert bei 100° $4H_2O$. Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_6H_9O_8 + H_2O$ (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_6H_8O_8$. Krystallkörner (H.). Hält $2H_2O$ (SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 601). — $Mg.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°). Niederschlag (H.). — $Ca.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). — $Ba.C_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (H.). — $Pb.C_6H_8O_8 + H_2O$ (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zimmtbraun und wasserfrei. — $Pb_3.C_6H_4O_8$. *Bildung.* Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (KRUG, *J.* 1861, 368; vgl. MALAGUTI; HAGEN). — $(SbO)Na.C_6H_8O_7$ (bei 100°). Amorph. Das wasserfreie Salz verliert bei 180° $1\frac{1}{2}H_2O$ (KLEIN, *J.* 1883, 1096). — $(SbO).K.C_6H_8O_7$ (KLEIN). — $Fe.C_6H_8O_8 + 2H_2O$ (bei 100°) (H.). — $Cu.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Bläulichweifses Pulver (H.). — $Ag_2.C_6H_8O_8$ (bei 100°). Weifser Niederschlag.

Dimethylester $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$. *Darstellung.* Wie der Diäthylester (MALAGUTI). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Monoäthylester (Aethylschleimsäure) $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8.C_2H_5$. *Bildung.* Wurde von MALAGUTI (*Berz. Jahresb.* 27, 512 als Nebenproduckt der Bereitung des Diäthylester erhalten. LIMPRICHT (*A.* 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Alkohol. — Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, $3H_2O$ (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.); schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L.).

$NH_3.C_8H_{14}O_8$. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

Diäthylester $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandeln von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, *A.* 165, 254).

Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, H_2O, Alkohol und Brenzschleimsäure.

Monoisoamylester (Isoamylschleimsäure) $C_{11}H_{20}O_8 = C_6H_9O_8.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Mischung von Isoamylalkohol und Vitriolöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, *J.* 1855, 470). — Nadeln oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Tetracetylschleimsäurediäthylester $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_4(C_2H_3O)_4O_8(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Schleimsäure-Diäthylester und Acetylchlorid bei 100° (WERIGO, *A.* 129, 195).

Nadeln. Schmelzp.: 177°. Wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in 244 Thln. Alkohol (von 95%) bei 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zersetzung.

Paraschleimsäure. *Darstellung.* Man dampft eine Lösung von Schleimsäure in kochendem Wasser ab, löst den Rückstand in Alkohol und lässt die Lösung an der Luft verdunsten (MALAGUTI, *A.* 15, 179).

Krystallrinden. 100 Thle. kochendes Wasser lösen 5,8 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 1,36 Thle. auf. Löslich in Alkohol. Geht beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in gewöhnliche Schleimsäure über. Verhält sich bei der trockenen Destillation wie Schleimsäure. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Schleimsäure, mit Ausnahme des neutralen Ammoniaksalzes. Vom neutralen paraschleimsauren Natrium lösen 100 Thle. Wasser bei 19° 1,225 Thle. Salz (von schleimsaurem Natrium nur 0,819 Thle.). Beim Kochen mit Wasser gehen die paraschleimsauren Salze in schleimsaure Salze über.

3. Tetraoxydipropylmalonsäure $C_9H_{16}O_8 = [OH.CH_2.CH(OH).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln des Anhydrids $C_9H_{10}Br_2O_4$ der Säure $C_9H_{14}Br_2O_6$ (S. 684) mit Baryt, zerfällt aber beim Erwärmen mit Baryt sofort in CO_2 und Tetraoxydipropylessigsäure $C_8H_{16}O_6$ (HJELT, *A.* 216, 67).

C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

1. Desoxalsäure $C_5H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH).(CO_2H)_2 \\ CH(OH).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxalsäuretriäthylester (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — *Darstellung.* Man übergiefst 2½ bis 3 procentiges Natriumamalgam mit dem gleichen Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das (in Cylindern befindliche) Gemenge mit Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, giefst den Aether ab und schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen abgeschieden werden. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. Es krystallisirt Desoxalsäureester (LÖWIG). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man den Aethylester mit koncentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit HNO_3, fällt mit Bleinitrat und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. Die Lösung der freien Säure wird über H_2SO_4 verdunstet.

Zerfliefsliche, krystallinische Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1 H_2O$ (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser über 45° in CO_2 und Traubensäure. $C_5H_6O_8 = CO_2 + C_4H_6O_6$ (vgl. KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157).

$Na_3.C_5H_3O_8$. Zersetzt sich bei 130°. — $K_2.C_5H_4O_8$. Krusten. Löslich in 19,4 Thln. Wasser von 16°. — $K_3.C_5H_3O_8$. Gummiartig; wird bei längerem Stehen über H_2SO_4 krystallinisch. — $Ca_3(C_5H_3O_8)_2 + 3H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ba_3(C_5H_3O_8)_2$ (bei 110°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (KLEIN). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$ (bei 100°). — $Pb_3(C_5H_3O_8)_2.4PbO$. — $Ag_3.C_5H_3O_8$ Niederschlag.

Triäthylester $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$. Trikline Krystalle. Schmelzp.: 85°. Löslich in 10 Thln. Wasser von 16°. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit wässeriger Salz- oder Schwefelsäure auf 100° in Alkohol, CO_2 und Traubensäure (LÖWIG, *J.* 1861, 605).

Bei der Darstellung von Desoxalester wird, aufser der krystallinischen Modifikation desselben, auch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit koncentrirter Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure $C_3H_4O_5$ aus (BRUNNER, *B.* 12, 547).

Triisoamylester $C_{20}H_{36}O_8 = C_5H_3O_8(C_5H_{11})_3$. *Bildung.* Aus Oxalsäurediisoamylester und Natriumamalgam (GERDEMANN, *Z.* 1865, 50). — Oelig.

Diacetyldesoxalsäure-Triäthylester $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_8(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Desoxalester und Acetylchlorid (BRUNNER, *B.* 12, 543) oder Essigsäureanhydrid (KLEIN). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäure-Triäthylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver $C_6H_{12}N_4O_5 + H_2O$ (bei 100°), das in Wasser sehr leicht löslich ist (BRUNNER).

Nach BRUNNER (*B.* 3, 974) kommt dem krystallisirten Desoxalsäureäthylester die Formel $C_6H_5O_9(C_2H_5)_3$ zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in Traubensäure und Glyoxylsäure. $C_6H_8O_9 + H_2O = C_4H_6O_6$ (Traubensäure) $+ C_2H_4O_4$ (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die LÖWIG'sche Säure $C_5H_6O_8$ und in Essigsäure (?) zerfallen. $2C_6H_8O_9 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_2$. KLEIN (*J. pr.* [2] 20, 146) fand alle Angaben LÖWIG's bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. Säuren $C_6H_8O_8$.

1. **Dioxypropenyltricarbonsäure** $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure und Glykolsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin $C_6H_{10}O_5$ mit 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure auf 35° (KILIANI, *B.* 18, 638). Sobald die Gasentwickelung aufgehört hat (nach 24 Stunden), sättigt man die Lösung mit $CaCO_3$. Die abfiltrirte Lösung wird mit $Ca(OH)_2$ neutralisirt und auf dem Wasserbade koncentrirt, wobei die Lösung durch Zusatz von $Ca(OH)_2$ stets neutral zu halten ist. Das sich ausscheidende Salz zerlegt man durch Oxalsäure. — Syrup. Verliert schon bei 100° CO_2. Zerfällt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in CO_2 und Glutarsäure $C_5H_8O_4$. — Das neutrale Calciumsalz ist amorph, schwer löslich in Wasser. Zerlegt man 1 Mol. $Ca_3(C_6H_5O_8)_2$ mit 1 Mol. Oxalsäure, so erhält man das Salz $Ca(C_6H_7O_8)_2$ in kleinen stark glänzenden Prismen. — Das neutrale Sr-, Ba- und Pb-Salz sind fast unlöslich und krystallisiren kaum.

2. **Oxycitronensäure** $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$. *Vorkommen.* Im Runkelrübensaft (LIPPMANN, *B.* 16, 1078). — *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcitronensäure $C_6H_7ClO_7$ mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, *A.* 178, 157). — Syrup, der sehr langsam zu Nadeln erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Dreibasische Säure. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

Salze: PAWOLLECK. — $Ca_3(C_6H_5O_8)_2 + 9H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei 210° alles Wasser. Hält $10H_2O$ (L.). — $Ba_3(C_6H_5O_8)_2 + 5H_2O$. Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz (P.). Körner; unlöslich in Wasser und Alkohol (L.). — $Cd_2.C_6H_4O_8 + 3H_2O$. Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

1. Acetylentetracarbonsäure $C_6H_6O_8 = \frac{CH(CO_2H)_2}{\dot{C}H(CO_2H)_2}$. **Teträthylester** $C_{14}H_{22}O_8 = C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlormalonsäurediäthylester auf Natriummalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 214, 68). $CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + NaCl$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Dinatriummalonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). Beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von 12,7 g Jod in ein Gemisch aus 2,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 16 g Malonsäurediäthylester (BISCHOFF, *B.* 16, 1046; BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2781). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$ mit Zinkstaub und Salzsäure, in der Kälte (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 2632). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 76°. Siedet unter Zersetzung bei 305°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure, in CO_2, Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6$ (und Alkohol). Chlor wirkt erst bei 200° auf den Ester ein und dann unter Abspaltung von CO_2 (CONRAD, *B.* 14, 618). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit (2 Mol.) Natriumalkoholat und Aether wird das Salz $Na_2.C_6O_8(C_2H_5)_4$ gefällt (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 449). Dasselbe liefert mit o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2.Br)_2$ Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester $C_{10}H_8(CO_2.C_2H_5)_4$.

Diäthylester $C_{10}H_{14}O_8 + \frac{1}{2}H_2O = \frac{CO_2H.CH.CO_2.C_2H_5}{CO_2H.\dot{C}H.CO_2.C_2H_5} + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 28 g Acetylentetracarbonsäure-Teträthylester in 600 ccm

Alkohol (von 99 %) mit einer Lösung von 36 g KOH in 120 ccm Alkohol, lässt das Gemisch, durch Eis gekühlt, 24 Stunden lang stehen und filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab. Dasselbe wird mit Alkohol gewaschen, durch HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (GUTHZEIT, *A.* 214, 72).

Schiefwinkelige Blättchen. Schmilzt unter Abspaltung von CO_2 bei 132—135° und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in CO_2 und Bernsteinsäurediäthylester. $C_6H_4O_8(C_2H_5)_2 = 2CO_2 + C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$. Zerfliefst an der Luft; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und CS_2.

2. Säuren $C_7H_8O_8$.

1. **Isoallylentetracarbonsäure** $(CO_2H.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Teträthylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, *A.* 214, 61). $(C_2H_5.O.CO.CH_2).CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = (CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$.

Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt und zerfällt bei 151° in CO_2 und Tricarballylsäure $C_6H_8O_6$. Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Bleisalz ein krystallinischer Niederschlag.

$K_3.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Warzen, unlöslich in Alkohol. — $Zn_2.C_7H_4O_8 + 3H_2O$ (bei 100°). Syrup, der zu einer glasig-krystallinischen Masse erstarrt. — $Pb_2.C_7H_4O_8 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Verliert bei 170° $\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_4.C_7H_4O_8$. Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

Teträthylester $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig; siedet unzersetzt bei 199 bis 201° bei 20 mm unter geringer Zersetzung bei 295°. Spec. Gew. = 1,102 bei 15° (BISCHOFF). Die Dinatriumverbindung des Teträthylesters liefert mit o-Nitrobenzoylchlorid Dicarbintetracarbonsäureester $C_6O_8(C_2H_5)_4$. Beim Einleiten von Chlor in Acetylentetracarbonsäureester entsteht Dichloräthenyltricarbonsäureester $(CO_2.C_2H_5).CCl_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$ (?).

2. **Dicarboxylglutarsäure** $(CO_2H)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Dicarboxylglutakonsäureteträthylester $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 257). — Krystalle. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 167°, dabei in Glutarsäure $C_5H_8O_4$ übergehend. Löslich in Wasser und Aether.

3. Säuren $C_8H_{10}O_8$.

1. **Aethylidendimalonsäure** $CH_3.CH[CH(CO_2H)_2]_2$. **Teträthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Aethylidenmalonsäureester mit Malonsäureester (KOMNENOS, *A.* 218, 158). $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$. Entsteht daher auch als Nebenprodukt bei der Darstelluug von Aethylidenmalonsäureester (aus Malonsäureester und Aldehyd).

Dickflüssiges, fast geruchloses, unter gewöhnlichem Druck nicht destillirbares Oel. Siedep.: 209—212° bei 20 mm. Wird durch wässerig-alkoholische Kalilauge leicht verseift, wahrscheinlich unter Bildung von äthylidendimalonsaurem Kalium. Unterwirft man die aus dem Salze abgeschiedene Säure der Destillation, so geht Aethylidendiessigsäure $C_6H_{10}O_4$ über.

2. **Dimethylacetyltetracarbonsäure** $(CO_2H)_2.C(CH_3).C(CH_3).(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht: 1. Durch Methyliren von Acetylentetracarbonsäureteträthylester (BISCHOFF, RACH, *B.* 18, 1202). 2. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäurediäthylester mit Jod (BISCHOFF, RACH) $2(CH_3)CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + J_2 = C_8H_6O_8(C_2H_5)_4 + 2NaJ$. 3. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäureester mit Chlormethylmalonsäureester (BISCHOFF, RACH). $CH_3.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + C_8H_6O_8(C_2H_5)_4$.

3. **Aethylacetylentetracarbonsäureteträthylester** $C_{16}H_{26}O_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylmalonsäureester, Natriumalkoholat und Chlormalonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2785). $CH(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2 + CHCl(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2H_5O.Na = C_{16}H_{26}O_8 + NaCl + C_2H_5.OH$. — Flüssig. Siedep.: 200° bei 150 mm.

Chloräthylacetylentetracarbonsäureteträthylester $C_{16}H_{25}ClO_8 = (CO_2.C_2H_5)_2.CCl.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylacetylentetracarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2786). — Flüssig. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,076 bei 20°/15°.

E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$.

1. **Dicarbintetracarbonsäure** $C_6H_4O_8 = (CO_2H)_2.C:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Tetraäthylester entsteht beim Erhitzen von Natriumchlormalonsäureester (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 214, 76). $2CCl(Na)(CO_2.C_2H_5)_2 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaCl$. Beim Behandeln von Natriumchlormalonsäureester mit einer ätherischen Jodlösung (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2787). Entsteht, neben wenig Acetylentetracarbonsäureester, beim Eingiefsen einer ätherischen Lösung von 24 g Jod in ein Gemisch aus 4,6 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol und 16 g Malonsäureester (Darstellung von Dicarbintetracarbonsäureester) (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2781). $2CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 4J = C_6O_8(C_2H_5)_4 + 4NaJ$. Beim Behandeln von Dinatriumacetylentetracarbonsäureester $Na_2.C_6O_8(C_2H_5)_4$ mit o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2798).

Die freie Säure ist höchst unbeständig. Versetzt man den Teträthylester mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von (6 Mol.) Kali, so wird der Ester verseift, und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Weingeist, erhält man das Salz $K_2.C_6H_2O_8$, das aus heifsem Wasser in glänzenden, monoklinen Prismen krystallisirt (C., G.). — $Ca_2.C_6O_8 + 7H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mit $CaCl_2$ und NH_3 (C., G.). — $Ag_4.C_6O_8$. Niederschlag.

Tetraäthylester $C_{14}H_{20}O_8 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Man trägt die theoretische Menge Natrium in ein Gemisch aus 19,4 g Chlormalonsäurediäthylester und 250 ccm absolutem Aether ein, destillirt nach 20 Stunden den Aether ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 2631). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 58° (C., G.); 56° (B., R.). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 325—328°. Sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist, schwerer in kaltem Weingeist. Wird von Alkalien leicht verseift, schwer durch HCl. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 150—190° in CO_2, C_2H_5Cl und Fumarsäure. $C_{14}H_{20}O_8 + 4HCl = 4C_2H_5Cl + 2CO_2 + C_4H_4O_4$. Geht beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und HCl in Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ über. Verbindet sich nicht direkt mit Brom.

2. Säuren $C_7H_6O_8$.

1. **Dicarboxylglutakonsäure** $(CO_2H)_2.CH.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die Natriumverbindung des Teträthylesters entsteht, wenn man 32 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols und hierauf mit 12 g $CHCl_3$ versetzt (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 250). $2C_3Na_2O_4(C_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3NaCl + C_7HNaO_8(C_2H_5)_4$. Man erwärmt auf dem Wasserbade und filtrirt die warme Lösung vom gefällten Kochsalze ab. Beim Erkalten krystallisirt das Natriumsalz; es wird durch HCl zerlegt.

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Spec. Gew. = 1,131 bei 15°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter HCl in CO_2, Weingeist, Glutakonsäure $C_5H_6O_4$ und Carboxylglutakonsäureester $C_6H_3O_6(C_2H_5)_3$. Glutakonsäure entsteht auch beim Kochen des Esters mit Natronlauge. Mit Natriumamalgam entsteht Dicarboxylglutarsäure $C_7H_8O_8$. Beim Schütteln einer alkoholischen Lösung des Esters mit verdünnter Natronlauge scheidet sich die Natriumverbindung $Na.C_{15}H_{21}O_8$ aus. Durch Behandeln dieser Natriumverbindnng mit Alkylhaloïden (Methyljodid, Benzylchlorid) kann das Natrium gegen Alkoholradikale ausgetauscht werden. — $Na.C_{15}H_{21}O_8$. Glänzende Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 260°. Die wässerige Lösung wird durch $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und Bleiacetat gefällt. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Silbernitrat bewirkt keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen wird Silber reducirt. — $Ca(C_{15}H_{21}O_8)_2$. Krystallinischer, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $CaCl_2$.

2. **Trimethylentetracarbonsäure** $(CO_2H)_2.C\langle{CH.CO_2H \atop CH.CO_2H}$. *Bildung.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht durch Vermischen von 14 g Malonsäurediäthylester mit der Lösung von 4 g Natrium in 50 g absolutem Alkohol und dann mit der alkoholischen Lösung von 28 g Dibrombernsteinsäurediäthylester (PERKIN, *B.* 17, 1652). $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2 + (CO_2.C_2H_5).CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4 + 2NaBr$. Man verseift den Ester durch mehrstündiges Kochen mit ziemlich koncentrirter Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus.

Krystallinische Masse. Schmilzt bei 95—100° unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt bei 190—200° in CO_2 und Trimethylentricarbonsäure $C_6H_6O_6$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwer in Ligroïn und Benzol. — $Ca_2.C_7H_2O_8 + H_2O$.

Krystallinisch. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heifsem. — $Ag_4.C_7H_2O_8$. Amorpher Niederschlag.

Tetráthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 245—247° bei 85 mm (PERKIN, *B.* 17, 1652).

3. **Propargylentetracarbonsäure** $C_7H_6O_8 + 2H_2O = C_3H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Der Teträthylester entsteht beim Vermischen von (86,5 g) Malonsäurediäthylester mit der Lösung von (12,5 g) Natrium in absolutem Alkohol und dann mit 136 g Brommaleïnsäurediäthylester (SCHACHERL, *A.* 229, 91). $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_2HBr(CO_2.C_2H_5)_2 = C_3H_2(CO_2.C_2H_5)_4 + NaBr$. Zur Darstellung der Säure werden 46 g des Teträthylesters mit dem halben Volumen Alkohol und 26 g reinem NaOH, gelöst in wenig Wasser, vermischt, und die Lösung hierauf mit HCl bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Die ausgeschiedene Säure löst man in Wasser, fällt mit NH_3 und $BaCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch die theoretische Menge H_2SO_4. — Grofse Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in absolutem Aether. Verliert das Krystallwasser bei 100°, nicht aber im Exsiccator über H_2SO_4. Die entwässerte Säure schmilzt bei 191—192° unter Abgabe von CO_2. Zerfällt bei 180—200° in CO_2 und Pseudakonitsäure $C_6H_6O_6$.

Salze: SCHACHERL. — $Na_3.C_7H_3O_8 + 8H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ca_2.C_7H_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. — $Ba_2.C_7H_2O_8 + 1^1/_2H_2O$. Amorpher Niederschlag.

Teträthylester $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$. Flüssig. Siedep.: 220—230° bei 40 mm (SCHACHERL, *A.* 229, 91).

3. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$. *Bildung.* Findet sich, neben Uramidoglykuronsäure, im Hundeharn, nach der Fütterung mit Campher (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 422). — *Darstellung.* Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwärmt und dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrirten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, filtrirt, setzt zum Filtat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Baryumsalz zerlegt man mit H_2SO_4, neutralisirt die freien Säuren mit Ag_2O und erhält beim Verdunsten zunächst das Silbersalz der α-Camphoglykuronsäure, dann jenes der β-Säure und schliefslich das der Uramidoglykuronsäure.

1. α-Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O$. Kleine, dünne Täfelchen. Löslich in 16—20 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser oberhalb 100° und schmilzt dann bei 128—130°. $[\alpha]_D = -32,85°$. — $Ba.C_{16}H_{22}O_8$. *Darstellung.* Durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$. — Glasige Masse. Durch längeres Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Krystalle erhalten, mit $2H_2O$, die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol lösten. — Durch Erwärmen der Säure mit Aetzbaryt entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + xH_2O$. Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2. β-Camphoglykuronsäure ist die amorphe Modifikation der α-Säure. Bei längerem Erwärmen mit Baryt geht die α-Säure in die β-Säure über. Syrup; erstarrt nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator zu einer spröden Masse, die bei 100° schmilzt. — $Ag.C_{16}H_{23}O_8 + 3H_2O$. Krystalle; in Wasser etwas leichter löslich als das Salz der α-Säure.

Gegen Reagenzien verhalten sich beide Modifikationen gleich. Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure zerfallen sie in Campherol und Glykuronsäure. $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_{10}H_{16}O_2$ (Campherol) $+ C_6H_{10}O_7$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie CO_2, Ameisensäure, Camphersäure, Campherol und etwas Glykuronsäure.

Campherol $C_{10}H_{16}O_2$. *Darstellung.* Man kocht $1^1/_2$—2 Stunden lang Camphoglykuronsäure mit fünfprozentiger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Aether aus (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Krystallisirt beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in unregelmäfsigen, dünnen Tafeln. Schmelzp.: 197—198°. Sublimirt vor dem Schmelzen. Mit den Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser; wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Liefert bei der Oxydation Camphersäure.

Uramidocamphoglykuronsäure (?). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Camphoglykuronsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Das neutrale Baryumsalz ist amorph, in Wasser in allen Verhältnissen löslich und auch in heifsem, wässerigem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man es mit Baryt, so entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. Beim Kochen mit Baryt werden NH_3 und CO_2 abgeschieden. — Das Silbersalz ist amorph.

XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-2}O_9$.

1. Leukonsäure $C_5H_8O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von krokonsaurem Alkali (WILL, *A.* 118, 183). $C_5H_2O_5$ (Krokonsäure) $+ O + 3H_2O = C_5H_8O_9$. — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Bleibt bei 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von Reduktionsmitteln zu Krokonsäure reducirt: mit $(NH_4)_2S$ entsteht krokonsaures Ammoniak, aber mit H_2S Hydrothiokrokonsäure $C_5H_4SO_4$. Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$ (LERCH, *A.* 124, 40).

$K.C_5H_7O_9$. Amorph, schwer löslich in Wasser (W.). — $Ba_3(C_5H_5O_9)_2$ (im Vakuum über H_2SO_4). Flockiger, gelblichweifser Niederschlag (W.). — $Pb_3(C_5H_5O_9)_2$. Blassgelber Niederschlag. — $Ag_3.C_5H_5O_9$.

2. Isodulcitsäure $C_6H_{10}O_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Isodulcit $C_6H_{14}O_6$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) (MALIN, *A.* 145, 197). Man verdampft die Lösung im Wasserbade, neutralisirt den Rückstand mit Kalk, fällt die filtrirte Lösung des Kalksalzes mit Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S. — Körnige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

$Ca.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Löslich in viel Wasser. — $Ba.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Krystallinisch. — $Cd.C_6H_8O_9$ (bei 120°). Undeutlich krystallinisch. — $Pb_2.C_6H_6O_9$.

B. Säuren $C_nH_{2n-4}O_9$.

1. Dioxyisocitronensäure $C_6H_8O_9 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mannit mit einer alkalischen Chamäleonlösung (PABST, *J.* 1880, 611). — Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ (von BRUNNER) s. S. 711.

XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

1. Propargylpentacarbonsäure $C_8H_8O_{10} = (CO_2H)_2.CH.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Pentäthylester dieser Säure entsteht beim allmählichen Eintragen von Chloräthenyltricarbonsäureester $C_5H_2ClO_6(C_2H_5)_3$ in ein Gemisch von Malonsäure-Diäthylester und Natriumalkoholat (BISCHOFF, EMMERT, *B.* 15, 1108). — Der Pentäthylester siede bei 275—280° bei 188 mm.

2. Hydrocarboxylsäure $C_{16}H_6O_{10}$ oder $C_{12}H_6O_{12}$. *Bildung.* Wurde zufällig erhalten bei einer Darstellung von Tetraoxychinon $C_6H_4O_6$ aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium $(CO.K)_6$ (LERCH, *A.* 124, 31).

Rothbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augenblicklich zersetzt in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure $C_6H_2O_6$.

XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

1. Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glycinsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumsaures Baryum nieder, während die Glycinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkler.

$Ba.C_{14}H_{16}O_{11} = Ba.C_{14}H_{12}O_9 + 2H_2O$ (?). — $Ba.C_7H_6O_5 + 3H_2O$. — $Pb_2.C_{14}H_{12}O_{10} + H_2O$. — $Pb_3.C_{14}H_{12}O_{11}$. — $Cu.C_7H_6O_5 + 2H_2O$.

2. Apoglucinsäure $C_{18}H_{22}O_{11}$ (oder $C_{18}H_{20}O_{10}$?). *Bildung.* Glucinsäure zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Apoglucinsäure (MULDER, *A.* 36, 260), Ameisensäure und Essigsäure (REICHARDT, *J.* 1870, 845). — Braun, amorph; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel: $C_{18}H_{22}O_{11}$ (bei 100°) (R.); $C_{18}H_{20}O_{10}$ (bei 120°) (M.); $C_{18}H_{18}O_9$ (bei 140°) (R.). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Salze: MULDER. — $Ca.C_{18}H_{18}O_{10}$ (bei 130°). Braun, amorph. Löslich in Wasser. — $Pb.C_{18}H_{16}O_9$ (bei 140°). — $Ag_2.C_{18}H_{18}O_{10}$.

XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

1. Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Glykose mit Kalk (PÉLIGOT, *A.* 30, 75). Beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *A.* 36, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, *J.* 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (KAWALIER, *J.* 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über H_2SO_4 getrocknet: $C_{12}H_{22}O_{12} + H_2O$ (R.); $C_{16}H_{24}O_{12}$ (M.); $C_{16}H_{26}O_{13}$ (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglycinsäure. Geht beim Kochen mit starken Säuren in Huminsäure über.

Salze: REICHARDT. — $Na_3.C_{24}H_{33}O_{20}+4H_2O$. — $Mg_2.C_{12}H_{16}O_{11}+3H_2O$. — $Ca.C_{24}H_{32}O_{19} + 5H_2O$; — $Ca_3.C_{24}H_{30}O_{18} + H_2O$ (M.). — $Ba_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$. — $Pb_3.C_{12}H_{16}O_{12}$ (bei 150°); — $Pb_3.C_{24}H_{30}O_{18}.3PbO$ (M.). — $Al_2.C_{24}H_{32}O_{21} + 3H_2O$. — $Fe_3.C_{24}H_{32}O_{21} + 6H_2O$.

2. Butonhexacarbonsäurehexäthylester $C_{22}H_{34}O_{12} = (CO_2.C_2H_5).CH_2.C(CO_2.C_2H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters mit Jod (BISCHOFF, *B.* 16, 1046). $2(CO_2.C_2H_5)CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + 2J = C_{22}H_{34}O_{12} + 2NaJ$. Aus der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters und Chloräthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2786). $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + (CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 = C_{22}H_{34}O_{12} + NaCl$. — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 56,5°.

XX. Schwefelderivate der Säuren.

Es existiren Säurederivate mit zwei- und sechswerthigem Schwefel. Zweiwerthig ist der Schwefel in den Thiosäuren $C_nH_m.CO.SH$, welche durch Austausch von SH gegen OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich sein, auch das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln: R.CS.SH; wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den Sulfonsäuren $(SO_3H).C_nH_{2n}.CO_2H$ ist sechswerthiger Schwefel enthalten.

Sulfinsäuren von der Formel $SO_2H.CH_2.CO_2H$ sind bis jetzt nicht dargestellt.

A. Thiosäuren.

1. Thioderivate der Fettsäuren $C_nH_{2n}SO = C_nH_{2n+1}.CO.SH$.

Beim Behandeln der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit P_2S_5 wird der Sauerstoff der HO-Gruppe gegen Schwefel ausgetauscht (KEKULÉ, *A.* 90, 309). Leichter erhält man die Thiosäuren bei der Einwirkung von Säurechloriden auf KHS. $CH_3.COCl + KHS = CH_3.CO.SH + KCl$. Wendet man Mercaptane oder Mercaptansalze an, so entstehen die Ester der Thiosäuren. Thiosäuren werden auch gebildet beim Zerlegen der Ester der Phenole mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). $C_2H_3.O.OC_6H_5 + KHS = C_2H_3O.SK + C_6H_5.OH$. Wahrscheinlich giebt die Zersetzung der Alkylisothiacetanilide durch die theoretische Menge (titrirter) Salzsäure ein allgemeines Mittel ab, zur Darstellung von Thiosäureester. $CH_3.C(S.C_2H_5)N(C_6H_5) + HCl + H_2O = CH_3.CO.SC_2H_5 + C_6H_5.NH_2.HCl$ (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Ester von Thiosäuren entstehen ganz allgemein beim Zusammenreiben der Phenylester der Stammsäuren mit Natriummerkaptiden (und Aether) (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 468). $C_2H_3O.OC_6H_5 + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + C_6H_5O.Na$.

Die Thiosäuren $C_nH_{2n}OS$ sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte als die entsprechenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht unter Bildung von Schwefelmetallen. Die Ester werden durch koncentrirte Kalilauge in Mercaptane und Fettsäuren zerlegt (MICHLER, *A.* 176, 184). $CH_3.CO.S.C_2H_5 + KOH = CH_3.CO_2K + C_2H_5.SH$. Der Sauerstoff der Thiosäuren kann durch den Imidrest NH ersetzt werden. Von den so gebildeten Thioimidsäuren z. B. $CH_3.C(NH)SH$ sind aber nur die Ester [z. B. $CH_3.C(NH).SC_2H_5$] existenzfähig (s. Thiacetanilid).

1. Thioameisensäure $CH_2OS = H.CO.SH$ (?).

Bildung. Beim Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrome bei 200—300° (WÖHLER, *A.* 91, 125). Entsteht nicht aus Ameisensäure und P_2S_5 (HURST, *A.* 126, 68). — Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt bei 120° und sublimirt. Salzsäure und Alkalien sind ohne Wirkung (LIMPRICHT, *A.* 97, 361). Die Analysen entsprechen nicht der Formel CH_2SO; sie ergeben einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Chlorthioameisensäure CHClSO. **Aethylester** $C_3H_5ClOS = Cl.CO.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $CO.Cl_2$ und Mercaptan (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 252). — Schwach nach Mercaptan riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,84 bei 16°. Zerfällt mit Kaliumalkoholat in KCl und $C_2H_5O.CO.SC_2H_5$ und mit Ammoniakgas in Salmiak und $NH_2.CO.SC_2H_5$.

Isoamylester $C_6H_{11}ClSO = Cl.COS.C_5H_{11}$. Siedep.: 190—195° (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 30, 416). Giebt mit NH_3 den Carbaminthioester $NH_2.CO.S.C_5H_{11}$ und mit Harnstoff die Verbindung $CO.N_2H_3.CO.S.C_5H_{11}$.

2. Thioessigsäure (Thiacetsäure) $C_2H_4OS = CH_3.CO.SH$.

Bildung. Aus Essigsäure und Schwefelphosphor (KEKULÉ, *A.* 90, 311). Aus Acetylchlorid und KHS (JAQUEMIN, VOSSELMANN, *J.* 1859, 354). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem Natriumhyposulfit $Na_2S_2O_3$ (FRÖHDE, *Z.* 1866, 543). — *Darstellung.* 300 g P_2S_5 und 108 g Eisessig werden in eine Retorte gebracht und erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure durch die frei werdende Wärme von selbst überdestillirt (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278).

Stechend nach Essigsäure und H_2S riechende Flüssigkeit. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 1,074 bei 10°. Wird bei — 17° nicht fest. Löst sich in Wasser, besonders in warmem, leichter in Alkohol. Koncentrirte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein, unter Bildung von H_2SO_4. Zersetzt sich beim Kochen mit P_2S_5. Beim Erhitzen, im Rohr, auf 180 bis 200°, werden Schwefel und H_2S abgeschieden. PCl_5 wirkt nach der Gleichung: $C_2H_3O.SH + PCl_5 = C_2H_3O.Cl + HCl + PSCl_3$. — Starke Säure.

Salze: ULRICH, *A.* 109, 275. — $Na.C_2H_3OS + {}^1/_2 H_2O$. — $K.\bar{A}$. Leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orthorhombische Krystalle (?). Löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln. Scheidet sehr bald PbS aus. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weifser Niederschlag, der sehr bald schwarz wird durch Bildung von HgS.

Methylester $C_3H_6OS = C_2H_3OS.CH_3$. *Bildung.* Aus Acetylbromid und Methylsulfid bei 100° (CAHOURS, *Bl.* 25, 562). $C_2H_3O.Br + 2(CH_3)_2S = C_2H_3OS.CH_3 + S(CH_3)_3Br$. — Siedep.: 62—68° (C.); 95—96° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

Aethylester $C_4H_8OS = C_2H_3O.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus C_2H_3OCl und $C_2H_5.SH$, aber nicht aus Essigäther und P_2S_5 (MICHLER, *A.* 176, 182). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 116,0—116,2° bei 749,3 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 461). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Aethansulfonsäure (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 642). Uebermangansaures Silber oxydirt zu Essigsäure und Aethansulfonsäure (BECKMANN).

Normalpropylester $C_5H_{10}OS = C_2H_3OS.C_3H_7$. Siedep.: 135—137° (WALLACH, BLEIBTREU).

Isopropylester $C_5H_{10}OS = C_2H_3OS.C_3H_7$. Siedep.: 124—127° (W., B.).

Isobutylester $C_6H_{12}OS = C_2H_3OS.C_4H_9$. Siedep.: 148—150° (W., B.).

Anhydrid $C_4H_6O_2S = (CH_3.CO)_2S$. *Bildung.* Aus Essigsäureanhydrid und P_2S_5 (KEKULÉ, *A.* 90, 312). Aus $C_2H_3O.Cl$ und K_2S (JAQUEMIN, VOSSELMANN). Bei der Destillation von thioessigsaurem Blei (KEKULÉ, LINNEMANN). — Flüssig. Siedep.: 121°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu (Essigsäure und) Schwefelsäure.

Acetyldisulfid $C_4H_6O_2S_2 = CH_3.CO.S.S.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus thioessigsaurem

Salz und Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278). Bei der Elektrolyse der Thioessigsäure (BUNGE, *B.* 3, 297). Aus Thiacetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) und BaO_2 (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 465). — Krystalle, Schmelzp.: 20°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol oder CS_2. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam, rasch beim Kochen, oder durch Alkalien in Schwefel und Thioessigsäure. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von Thioessigsäure.

Chlorthiacetsäureäthylester $C_4H_7ClOS = CH_2Cl.CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit P_2S_5 auf 120—140° (P. MEYER, *B.* 14, 1508). — Dunkelgelbes, riechendes Oel. Siedep.: 166—167°.

Dichlorthiacetsäureäthylester $C_4H_6Cl_2OS = CHCl_2.CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Dichloressigsäureäthylester und P_2S_5 bei 160—180° (P. MEYER). — Gelbes Oel. Siedep.: 177—178°. Riecht schwach nach Aethylsulfid und Dichloressigäther. Schwerer als Wasser; zersetzt sich, bei längerer Berührung mit Wasser, unter Entwickelung von H_2S.

3. Thiopropionsäure $C_3H_6OS = C_2H_5.CS.OH$.

Bildung. Beim Kochen von Propionitril $C_2H_5.CN$ mit alkoholischem KHS, im Schwefelwasserstoffstrome, entsteht β-thiopropionsaures Natrium $Na(C_2H_5.CS.O) + H_2O$. Dieses Salz krystallisirt, entwickelt mit $POCl_3$ das Chlorid $C_2H_5.CS.Cl$ und giebt mit Bleizucker einen ziemlich löslichen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist (Unterschied von α-thiopropionsaurem Blei (DUPRÉ, *Bl.* 29, 304).

4. Thiobuttersäure $C_4H_8OS = C_3H_7.CO.SH$.

Bildung. Aus Buttersäure und P_2S_5 (ULRICH, *A.* 109, 280). — Unerträglich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130°. In H_2O wenig, leichter in Alkohol löslich.

$Pb(C_4H_7OS)_2$. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in Alkohol, daraus beim Erkalten krystallisirend.

Thetinkörper $C_nH_{2n+2}SO_3 = (OH)S(C_nH_{2n+1})_2.C_nH_{2n}.CO_2H$.

Die Bromessigsäure verbindet sich direkt mit Alkylsulfiden $(C_nH_{2n+1})_2S$ und zwar mit den niederen Sulfiden $([CH_3]_2S)$ weit leichter als mit höheren Sulfiden $([C_5H_{11}]_2S)$. $(CH_3)_2S + CH_2Br.CO_2H = Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. Die Verbindungen sind nicht als einfache Additionsprodukte zu betrachten, weil in ihnen das Brom gegen andere Gruppen (HO, Säurereste) ausgetauscht werden kann. Die Thetine sind den Sulfinen $S(CH_3)_3(OH)$ analoge Körper, nur sind sie weit weniger basisch (sie verbinden sich nicht mit CO_2 oder HCN), da sie einen Säurerest enthalten. Von starker Salpetersäure werden sie in Sulfonsäuren $C_nH_{2n+1}.SO_3H$ übergeführt (LETTS, *J.* 1878, 683). — Eine analoge Anlagerung von Alkylsulfiden an Jodessigsäure findet nicht statt.

Dimethylthetin $C_4H_{10}SO_3 = OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Bromid $Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ mit Silberoxyd (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 682). — Große, zerfließliche Krystalle. Weniger in Alkohol löslich als in Wasser. Schwache Base. Geht bei achttägigem Stehen im Vakuum, über Schwefelsäure, in das Anhydrid $C_4H_8SO_2$ über. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Trimethylsulfincarbonat. $2C_4H_{10}SO_3 = [S(CH_3)_3]_2CO_3 + CO_2 + H_2O$. Wird durch starke Salpetersäure in Methansulfonsäure $CH_3.SO_3H$ und Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht nur Methylsulfon (LETTS, RICHARDSON, *J.* 1878, 684). — Die Salze sind wenig löslich in Alkohol (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 681).

Chlorid $C_4H_9SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus dem Sulfat $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4$ (s. u.) mit $BaCl_2$. Krystallinisch, zerfließlich. — $(C_4H_9SO_2Cl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. — $C_4H_9SO_2.Br$. Große rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Zerfließlich. Unlöslich in Aether. Wird durch Zinkstaub oder Zink und Salzsäure in HBr, Essigsäure und Methylsulfid gespalten. Zerfällt beim Erhitzen in Thiodiglykolsäure, Methylbromid und Trimethylsulfinbromid. $2C_4H_9SO_2Br = S(CH_2.CO_2H)_2 + 2CH_3Br + (CH_3)_2S$ (LETTS, *J.* 1878, 684). Löst Bleioxydhydrat, dabei das in Blättchen krystallisirende Salz $C_4H_8SO_2.2PbBr_2$ liefernd. — $(C_4H_9SO_2Br)_2.PtBr_4$. — $(C_4H_8SO_2)_2.HJ$. Scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer mit HJ versetzten Dimethylthetinlösung in krystallinischen Krusten ab. — Bleibt die Base längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Berührung, so scheidet sich das Superjodid $C_4H_9SO_2J.J_2$ in, dem Kaliumpermanganat ähnlichen, Krystallen aus. — Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit HJ wird Jod frei. — $C_4H_8SO_2.HNO_3$. Große Krystalle. — $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4$. *Darstellung.* Aus dem Bromid mit Ag_2SO_4. — Krystallinisch, nicht zerfließlich. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Trimethylsulfinsulfat. $(C_4H_8SO_2)_2.H_2SO_4 = [S(CH_3)_3]_2SO_4 + 2CO_2$.

Aethylester. Das Bromid des Dimethylthetinäthylesters $Br.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685). Es bildet äußerst hygroskopische, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. Beim Behandeln mit Silberoxyd scheint sofort freies Dimethylthetin $OH.S(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ zu entstehen.

— $(Br.S[CH_3]_2.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen.

Diäthylthetinbromid $C_6H_{13}SO_2Br = Br.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und Aethylsulfid (LETTS, *J.* 1878, 683). — Große Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Giebt beim Kochen mit Bleioxydhydrat Krystalle von $C_6H_{12}SO_2.2PbBr_2$. Das Bromid liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure Aethansulfonsäure. — $(C_6H_{13}SO_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dipropylthetinbromid $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$. Liefert, mit $Pb(OH)_2$ oder $PbCO_3$ gekocht, zwei in Nadeln krystallisirende Verbindungen $C_8H_{16}SO_2.2PbBr_2$ und $C_8H_{16}SO_2.3PbBr_2$ (LETTS, *J.* 1878, 683).

Diisobutylthetinbromid $C_{10}H_{21}SO_2Br$. Liefert mit $Pb(OH)_2$ zwei Verbindungen $C_{10}H_{20}SO_2.3PbBr_2$ und $C_{10}H_{20}SO_2.5PbBr_2$ (LETTS, *J.* 1878, 684).

Diisoamylthetinbromid $C_{12}H_{25}SO_2Br$ giebt mit $Pb(OH)_2$ keine feste Verbindung (LETTS, *J.* 1878, 684).

2. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Man erhält die Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ durch Behandeln der Haloïdderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit KHS. $CH_2.Cl.CO_2Na + KHS = SH.CH_2.CO_2Na + KCl$. In den erhaltenen Säuren können natürlich zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder Radikale vertreten werden. Gegen Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Jod und Kali) verhalten sich die Thiosäuren ganz wie Mercaptane, d. h. es entstehen Disulfide.

$$2SH.CH_2.CO_2H + J_2 + 4NaHO = \begin{matrix} S.CH_2.CO_2.Na \\ \dot{S}.CH_2.CO_2.Na \end{matrix} + 2NaJ + 4H_2O.$$

Die gebildeten Thiosäuren $C_nH_{2n-2}S_2O_4$ werden durch $Zn + HCl$ wieder in die Thiosäuren $C_nH_{2n}O_2S$ zurückverwandelt. $(S.CH_2.CO_2H)_2 + H_2 = 2SH.CH_2.CO_2H$.

Aus den Haloïdderivaten der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und Natriumsulfid Na_2S entstehen Thiosäuren $C_nH_{2n-2}SO_4$. $2CH_2Cl.CO_2Na + Na_2S = S(CH_2.CO_2.Na)_2 + 2NaCl$. Diese Säuren sind nicht flüchtig; löslich in Aether. Von $KMnO_4$ werden sie zu Sulfonsäuren $C_nH_{2n-2}SO_6$ oxydirt. $S(CH_2.CO_2H)_2 + O_2 = SO_2(CH_2.CO_2H)_2$. Diese Sulfonsäuren sind zweibasisch; allein durch Behandeln (der Ester dieser Säuren) mit Natriumalkoholat können beide Wasserstoffatome (einer nach dem andern) durch Natrium und durch Alkyle vertreten werden.

$$SO_2(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.ONa = SO_2(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$$
$$SO_2(CHNa.CO_2.C_2H_5)_2 + 2CH_3J = SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2NaJ$$
$$SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2C_2H_5.ONa = SO_2[CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2C_2H_5.OH$$
$$SO_2[CNa(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 2CH_3J = SO_2[C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5]_2 + 2NaJ.$$

Alkylderivate der Thiosäuren von der Form $C_2H_5S.CH_2.CO_2H$ nehmen bei der Oxydation durch $KMnO_4$ ebenfalls zwei Atome Sauerstoff auf. $C_2H_5S.CH_2.CO_2H + O = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$.

1. Derivate der Kohlensäure CH_2O_3.

Nomenklatur der Thioderivate der Kohlensäure: BERNTHSEN, *A.* 211, 85.

Kohlenoxysulfid COS. *Vorkommen.* In einigen Schwefelquellen (THAN, *A. Spl.* 5, 245). — *Bildung.* Beim Durchleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN). Beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mäſsig verdünnter Schwefelsäure (THAN). $CNSH + H_2O + H_2SO_4 = COS + NH_4.HSO_4$. Bei der Einwirkung von CO_2 auf siedenden Schwefel (COSSA, *J.* 1868, 161). $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$. Beim Erhitzen von CS_2 mit SO_3HCl auf 100° (DEWAR, CRANSTON, *Z.* 1869, 734). $CS_2 + SO_3HCl = COS + HCl + SO_2 + S$. Aus SO_3 und CS_2 bei 100° (ARMSTRONG, *B.* 2, 712). $CS_2 + SO_3 = COS + SO_2 + S$. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und CS_2 über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110°, mit Oxamid auf 200° oder mit Acetamid auf 210° (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271). $CO(NH_2)_2 + CS_2 = COS + NH_4.CNS$. Beim Ueberleiten H_2S über Alkylcarbimide (LADENBURG, *B.* 2, 30). $2CO.NC_2H_5 + H_2S = COS + CO(NH.C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen von Thiacetsäure $CH_3.CO.SH$ auf 300° entsteht COS, neben viel H_2S (LADENBURG, *B.* 2, 53). Beim Schütteln von Senfölen mit koncentrirter Schwefelsäure (HOFMANN, *B*, 1, 182). $CS.N(C_2H_5) + H_2O = COS + NH_2(C_2H_5)$ — *Darstellung.* In ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. koncentrirter H_2SO_4 und 4 Vol. H_2O trägt man so viel gepulvertes Rhodan-

kalium ein, dass die Masse flüssig bleibt. Um beigemengte Gase (HCN, CS_2) zu entfernen, leitet man das Gas über, mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene, Baumwolle, klein zerschnittenes Kautschuk und dann über $CaCl_2$ (THAN). Um allen Schwefelkohlenstoff zu entfernen, muss man das Gas über Baumwolle leiten, die mit ätherischer Triäthylphosphinlösung getränkt ist (HOFMANN, *B.* 2, 74). Besser ist es, das Gas über eine Schicht durchgeglühter Holzkohle zu leiten (ILOSVAY, *Bl.* 37, 295). — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $CSO_2(C_2H_5)K$ aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479).

Nicht unangenehm riechendes Gas. Spec. Gew. = 2,1040. Bildungswärme von COS: 3600 Cal. (mit gasförmigem Schwefel), 6200 Cal. (mit festem Schwefel) (BERTHELOT, *J.* 1878, 99). Aeufserst leicht entzündlich; brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Wird bei 0° unter einem Druck von 12½ Atmosphären flüssig; bei 17° unter 21,5 Atmosphären; das flüssige Kohlenoxysulfid wird beim Ausgiefsen fest, flockig. Es löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser oder Glycerin (ILOSVAY). Bildet, mit 1½ Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothglut in CO und Schwefel. Leicht löslich in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *J.* 1872, 221). Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süfs, hält aber nach einigen Stunden nur noch CO_2 und H_2S. Rascher erfolgt die Zerlegung durch Alkalien oder Erden: in Barytwasser erzeugt COS sofort einen Niederschlag von $BaCO_3$. Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Thiocarbaminsäuresalz $COS.2NH_3$ (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit NH_3 verbindet). Beim Abdampfen mit wässerigem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thioharnstoff (BERTHELOT, *J.* 1882, 383). Alkoholisches Kali absorbirt COS unter Bildung von $CO_2S(C_2H_5)K$. Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bei Glühhitze erzeugt Chlor aus COS Chlorschwefel und Phosgengas. Leichter wirkt $SbCl_5$ ein; schon bei Siedehitze entsteht damit Phosgen (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 546). — 1 Vol. Triäthylphosphin absorbirt etwa 1 Vol. COS (HOFMANN, *B.* 2, 74), ohne sich aber damit zu verbinden (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff). — COS bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

Schwefelkohlenstoff CS_2. *Bildung.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothgluth entsteht viel mehr CS_2 als bei Dunkel- oder Hellrothglut (SIDOT, *Bl.* 13, 323). Aus Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphor bei 200° (RATHKE, *A.* 152, 200). $3CCl_4 + 2P_2S_5 = 3CS_2 + 4PSCl_3$. — Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOT). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit ½ % fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, giefst ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2 % geruchlosem Fett (CLOËZ, *J.* 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, giefst ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei 50—60°. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; vgl. MARQUART, *B.* 9, 127). — Man übergiefst den Schwefelkohlenstoff mit einer Schicht Wasser und lässt, unter heftigem Schütteln, Chamäleonlösung zutropfen, bis bleibende Violettfärbung eintritt (ALLARY, *Bl.* 35, 491). Vgl. dagegen: OBACH, *J. pr.* (2) 26, 282. — Man destillirt den Schwefelkohlenstoff zunächst über einige Stückchen CaO, schüttelt das Destillat mit grobgepulvertem Kaliumpermanganat (5 g pro Liter), giefst es dann auf wenig Quecksilber, schüttelt gut durch, giefst wieder ab und schüttelt endlich mit Quecksilbersulfat (25 g pro Liter) (OBACH).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei — 116° und wird bei —110° flüssig (S. WROBLEWSKY, OLSZEWSKY, *M.* 4, 338). Siedep.: 46,2° (REGNAULT); 47° (KOPP, *A.* 96, 305). Spec. Gew. = 1,2905 bei 0° (KOPP); = 1,2661 bei 20° (HAAGEN, *Z.* 1868, 100). Siedep.: 46,04° (kor.); spec. Gew. = 1,29215 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 364. Siedep.: 47° bei 768,5 mm; spec. Gew. = 1,2233 bei 47°/4° (R. SCHIFF, *B.* 14, 2767). Siedep.: 47,5° bei 764 mm; spec. Gew. = 1,2634 bei 20°/4°; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, *B.* 15, 2883; = 34,47 (ber. = 34,88) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verbrennungswärme = 265,130 cal; Bildungswärme (gasförmig und aus amorpher Kohle) = 26,010 Cal (THOMSEN, *B.* 16, 2618). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei konstantem Druck) = 253,3 Cal. und daher Bildungswärme (aus krystallisirtem Kohlenstoff) für den flüssigen Zustand = — 14,4 Cal (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 209). Nach PAGE (*J.* 1880, 279) lösen 100 Thle. Wasser bei 12—13° 0,203 Thle. und bei 30—33° 0,145 Thle. CS_2. 1 l Wasser löst bei 3,4° — 2 g CS_2; bei 15,8° — 1,81 g; bei 30,1° — 1,53 g; bei 41° — 1,05 g (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). 1 l Wasser löst

2—3 g CS_2 (CKIANDI, *Bl.* 43, 562); 3,5—4,52 g CS_2 (PELIGOT, *Bl.* 43, 563). In jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absol. Alkohol, wasserfreiem Aether. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers (SC?). Zerfällt bei Rothglut in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von CS_2 die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei 149° (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine hellglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in CS_2, so wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Ein Gemisch von CS_2 und Stickoxyd verbrennt mit blendend weifsem Lichte, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist (Anwendung dieses Lichtes zur Photographie bei Nacht und im Dunkeln). — Viele Metalloxyde werden durch Glühen in CS_2 in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chlorschwefel und Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl_2$; werden Chlorgas und CS_2 durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4 (KOLBE, *A.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trocknes und bildet Trichlormethylsulfonchlorid $CCl_3.SO_2Cl$, neben $CSCl_2$ und CCl_4S. Antimonchlorid $SbCl_5$ wirkt lebhaft ein und erzeugt Chlorkohlenstoff CCl_4, Schwefel und $SbCl_3$ (HOFMANN, *A.* 115, 264) (Darstellung von CCl_4). — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Thionylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219). $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$. PCl_5 ist in der Kälte ohne Wirkung auf CS_2; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid (RATHKE, *Z.* 1870, 57). $CS_2 + 2PCl_5 = CCl_4 + 2PSCl_3$. Jodtrichlorid JCl_3 wirkt lebhaft auf CS_2 ein und erzeugt CCl_4, Chlorschwefel und rothe Krystalle $SCl_4.JCl_3$ (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet CCl_4, CCl_4S und $C_2Cl_6S_3$ (RATHKE, *A.* 167, 198). Bei mehrtägigem Stehen von CS_2 mit troknem Brom entsteht ein Oel CS_2Br_4, das bei der Einwirkung von Feuchtigkeit Krystalle von Perbrommethyltrisulfid $(CBr_3)_2S_3$ abscheidet. $2CS_2Br_4 = C_2Br_6S_3 + Br_2S$. Setzt man dem Gemenge von CS_2 und Brom Wasser oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Oel CS_2Br_4, aber daneben werden CO_2, H_2SO_4 und, wie es scheint, eine Sulfonsäure $CBr_3.SO_3H$ (?) gebildet (HELL, URECH, *B.* 15, 990). Schneller wie durch Wasser erfolgt das Zerfallen des Oeles CS_2Br_4 in Bromschwefel und $C_2Br_6S_3$ wenn man eine ätherische Lösung des Oeles mit Alkohol versetzt. Giebt man aber zu dem Oele direkt überschüssigen Alkohol, so entstehen Aethylbromid und eine schwefelreiche, zähe Masse (H., U., *B.* 16, 1148). Beim Erhitzen von CS_2 mit Brom und Jod im Rohr auf 150° wird CBr_4 gebildet. Salpetersäure oxydirt, bei gewöhnlicher Temperatur, den Schwefelkohlenstoff nicht. Von Vitriolöl wird CS_2 in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid, SO_2 und Schwefel. Natriumamalgam scheint aus CS_2 Kohlensulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird CS_2 zu Thioformaldehyd $(CH_2S)_3$ reducirt.

Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf CS_2 ein. Mit wässerigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodanammonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst thiocarbaminsaures Salz, das sich aber in hoher Temperatur leicht weiter zersetzt (HOFMANN, *J.* 1858, 334). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4 = CNS.NH_4 + H_2S$. — CS_2, über erhitztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 95). $CS_2 + NaNH_2 = CNSNa + H_2S$. In den wässerigen Alkalien löst sich CS_2 langsam unter Bildung von kohlensaurem und thiokohlensaurem Salz (BERZELIUS). $3CS_2 + 6KHO = K_2CO_3 + K_2CS_3 + 3H_2O$. Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Salz. $CS_2 + KOH + C_2H_5(OH) = (C_2H_5O).CS_2K + H_2O$. Magnesia geht beim Glühen in CS_2, auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). Lässt man CS_2 und Kalkmilch einige Tage kalt stehen, so scheiden sich orangefarbene Nadeln $CaS_3.2Ca(OH)_2 + 6H_2O$ aus, die sich etwas in Wasser, aber gar nicht in Alkohol und CS_2 lösen (WALKER, *J.* 1874, 235). Erwärmt man das Gemenge auf 50°, so erhält man Krystalle $CaCS_3.3Ca(OH)_2 + 7H_2O$ (SESTINI *J.* 1871, 262). Barytwasser wirkt, in der Kälte, langsam auf CS_2 ein; bei 100° erfolgt aber glatt Einwirkung nach der Gleichung: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$ (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). Erden geben beim Glühen in Schwefelkohlenstoff Sulfide und Carbonate (BERZELIUS). $CS_2 + 3BaO = 2BaS + BaCO_3$. Die Carbonate werden von CS_2, bei Rothglut, nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff, CO_2 oder H_2O beigemengt ist (SCHÖNE, *J.* 1861, 122). — CS_2 über ein Gemenge von Kohle und SiO_2, B_2O_3 oder Al_2O_3 geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, resp. B_2S_3, Al_2S_3. Beim Erhitzen von CS_2 mit Wasser auf 150° entstehen CO_2 und H_2S (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293). CS_2, mit H_2S über glühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von CS_2 und H_2O oder PH_3

(BERTHELOT, *J.* 1858, 217). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf CS_2; erhitzt man aber 1 Thl. CS_2 mit 3 Thln. PH_4J auf 150°, so entsteht Trimethylphosphinjodid, neben rothen Krystallen PJS (?) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). $3CS_2 + 4PH_4J = P(CH_3)_3.HJ + 3H_2S + 3PJS$. — Die primären Alkoholbasen verbinden sich mit CS_2 zu Salzen der substituirten Thiocarbaminsäuren: $CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = NH(C_2H_5).CS.SNH_3(C_2H_5)$. Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit CS_2 zu substituirten Thioharnstoffen: $2C_6H_5(NH_2) + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S$. Beim Erhitzen von CS_2 mit Harnstoff auf 110° entstehen COS und Rhodanammonium. Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Trimethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von CS_2 im Leuchtgase), aber nicht mit Stibäthyl oder Arsenäthyl $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 36). CS_2 verbindet sich mit Zinkäthyl zu einer Amylenverbindung (S. 350): $CS_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_5H_{10}S.ZnS$. Beim Behandeln eines Gemenges von CS_2 und Aethyljodid mit Natriumamalgam scheint Allyltrisulfid $(C_3H_5)_2S_3$ zu entstehen (LÖWIG, *J.* 1860, 397).

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293; 1858, 87. — Schwefelkohlenstoff ist giftig: Luft mit 5 Volumproc. CS_2 wirkt tödtlich auf Vögel, Säugethiere und Reptilien (CLOËZ, *J.* 1866, 120). CS_2, namentlich in der nicht flüchtigen Form von K_2CS_3, wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) benutzt. Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Konservirungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Grofsen zur Oelextraktion verwendet.

Nachweis von CS_2: 1. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Durch Trocknen der Krystalle (im Vakuum) und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 1735). — 2. Man lässt das Gas (oder die zu untersuchende abdestillirte Flüssigkeit) 24 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak stehen und verdunstet dann das NH_3. Es bleibt im Rückstande Rhodanammonium. — 3. Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und erhält, bei Gegenwart von CS_2, einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat. Die Bildung dieses Salzes kann auch zur quantitativen Bestimmung von CS_2 benutzt werden. Man fängt den Schwefelkohlenstoff in alkoholischem Kali auf, neutralisirt das überschüssige Alkali durch Weinstein und giebt nun so lange $^1/_{10}$-Normalkupferlösung (24,936 g Kupfervitriol, 200—250 g Seignettesalz und so viel Soda, dass die Lösung gerade tief blau wird, das Ganze auf 1 l verdünnt) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. 1 ccm der Kupferlösung entspricht 0,0152 g CS_2 (GRETE, *A.* 190, 211). Oder man neutralisirt das freie Alkali mit Essigsäure und setzt Normalkupferlösung zu bis (durch Tüpfelversuche mit gelbem Blutlaugensalz) ein Ueberschuss an Kupfer in der Lösung nachweisbar ist. Auch kann man mit beliebiger Kupferlösung fällen und den Niederschlag als CuO wägen (MACAGNO, *Fr.* 21, 133).

Bestimmung von CS_2 *in den Sulfocarbonaten:* MÜNTZ, *Fr.* 23, 270; FALIÈRES, *A. ch.* [6] 2, 134.

Additionsprodukt des Schwefelkohlenstoffes. **Hydrat** $2CS_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei raschem Verdunsten von CS_2 an feuchter Luft (BERTHELOT, *J.* 1856, 293). — Leitet man mit Hülfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf — 20° sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen bei — 3° (DUCLAUX, *Z.* 1867, 476); bei — 14 bis — 17° je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft (VENABLE, *Am.* 5, 19). Aus diesem Hydrat bestehen auch die beim Filtriren von CS_2 stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und CS_2, so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, *B.* 3, 80).

Kohlensulfid CS (?). Schwefelkohlenstoff setzt beim Aufbewahren an der Sonne einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (LÖW, *Z.* 1868, 622; SIDOT, *B.* 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpentinöl. Sehr wenig löslich in siedendem CS_2 oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohle und Schwefel. Geht beim Erhitzen mit Schwefel in CS_2 über. Löst sich unzersetzt, mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, koncentrirter Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

CS_2 und Natrium. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $C_8S_3Na_2$. Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigblauer Farbe lösliche Masse $C_8S_2Na_2$ ab, während ein Körper $C_{10}S_5Na_2$ gelöst bleibt (LÖWIG, *J.* 1860, 397). — Giefst man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das

gelöste Quecksilber durch H_2S und giefst dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so fällt ein rother, flockiger Niederschlag $C_2H_2S_3$ aus (Löw, *Z.* 1865, 723). Der Körper bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig in Alkohol und Aether, aber leicht in CS_2 und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen mit Baryt liefert es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz BaC_2S_3. (Andere Salze: Löw, *Z.* 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper $C_2H_2S_3$ mit konzentrirtem Ammoniak und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird **Kohlensesquisulfid** C_2S_3 gefällt. Dasselbe bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in H_2O und Na_2SO_3 und nur wenig in CS_2 löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von NH_3 wird es kaum angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und Schwefelkalium (Löw, *Z.* 1866, 173).

Pentakohlensulfid C_5S_2. Beim Eintragen von Natrium in CS_2 scheidet sich ein schwarzer Körper ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In die wässerige Lösung dieses Körpers leitet man Chlor ein und säuert dann mit HCl an (Raab, *Z.* 1870, 666). — Rothbraun, amorph. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in CS_2, Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in Alkalien, NH_3 und Erden. Löslich in KCy und Na_2SO_3.

Ein **Kohlensulfid** C_4S wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiacetsäure erhalten, wenn man Essigsäure mit P_2S_5 auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt, nach dem Abdestilliren der Thiacetsäure, ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und Natron wäscht und dann mit CS_2 auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid C_2S_3 in Lösung, während C_4S zurückbleibt (Löw, *Z.* 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim Erhitzen in Schwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. — Aehnliche Körper entstehen auch bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Chloressigsäure und Oxaläther.

$C_5H_6S_7P_6O_{12}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. trocknem Phosphoniumjodid PH_4J mit 3—4 Vol. CS_2 auf 120—140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in HJ, H_2S, H_3PO_3 und den Körper $C_5H_6S_7P_6O_{12}$ zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr leicht zersetzbar. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er H_2S, CO_2, Phosphor und phosphorige Säure (Jahn, *B.* 13, 132). $C_5H_6S_7P_6O_{12} + 10H_2O = 5CO_2 + 7H_2S + 4H_3PO_3 + 2P$.

Monothiokohlensäure CH_2SO_2. Von der Monothiokohlensäure leiten sich zwei Reihen von isomeren Estern ab:

$CS(OR)_2$	$RO.CO.SR$
Thiocarbonsäureester	Carbonylthiosäureester.

1. Thiocarbonsäure (symmetrische Thiokohlensäure) $CS(OH)_2$.

Diäthylester $C_5H_{10}SO_2 = CS(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben xanthogensaurem Ester, bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat (Debus, *A.* 75, 136). $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = CS(OC_2H_5)_2 + C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CO + CS_2 + S_3$. Aus Chlorschwefelkohlenstoff $CSCl_2$ und Kaliumalkoholat (Salomon, *J. pr.* [2] 6, 441).

Angenehm ätherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161—162°; spec. Gew. = 1,032 bei 1° (D.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Rhodanammonium und Alkohol (Salomon). $CS(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_4.SCN + 2C_2H_6O$. Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiokohlensaures Salz (D.). $CS(OC_2H_5)_2 + H_2O = COS + 2C_2H_5(OH)$ und $COS + C_2H_5(OH) + KOH = (C_2H_5O).CO.SK + H_2O$. Alkoholisches Kaliumsulfhydrat bewirkt Spaltung in Mercaptan und $(C_2H_5O).CO.SK$ (D.). $CS(OC_2H_5)_2 + KHS = C_2H_5(SH) + (C_2H_5O).CO.SK$.

2. Carbonylthiosäure (unsymmetrische Thiokohlensäure) HO.CO.SH. Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptide. $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5SNa = C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NaCl$. Sie zerfallen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak in Mercaptane und Carbaminsäureester. $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + C_2H_5O.CO.NH_2$. Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol und CO_2 gespalten: $C_2H_5O.CO.SC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_2H_5(SH) + CO_2$. Es existiren auch Salze der alkylirten Thiocarbonsäuren RO.CO.SMe. Dieselben entstehen durch Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali. $COS + KOH + C_2H_5(OH) = C_2H_5O.COSK + H_2O$. Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf xanthogensaure Ester (s. S. 725) Die freien Monoalkylester RO.CO.SH existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort Kohlenoxysulfid gebildet. $C_2H_5O.CO.SH = COS + C_2H_5.OH$. Aehnlich wie aus den Salzen der Xanthogensäure (oder unterschwefligen Säure) entstehen auch bei der Einwirkung von Jod auf die Salze der Carbonylthiosäure Kondensationsprodukte. $2C_2H_5O.CO.SK + J_2 = 2KJ + (C_2H_5O.COS)_2$.

Aethylcarbonylthiosäure (Aethylthiokohlensäure) $C_3H_6SO_2 = C_2H_5O.CO.SH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von xanthogensaurem Aethylester oder von symmetrischem Thiokohlensäureester $CS(OC_2H_5)_2$ mit alkoholischem Kali (DEBUS, *A.* 75, 130). Beim Einleiten von CO_2 in Kaliummercaptid (CHANCEL, *J.* 1851, 513). Beim Einleiten von CSO in alkoholische Kalilauge (BENDER, *A.* 148, 137). — *Darstellung.* Man leitet COS in sehr kalt gehaltene, koncentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus 50—60° warmem Alkohol um (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei 170° in Aethylsulfid, COS und Kaliumcarbonat. $2C_2H_5CO_2.SK = (C_2H_5)_2S + COS + K_2CO_3$. Beim Kochen des Salzes mit Wasser tritt völlige Zerlegung in Alkohol, H_2S u. s. w. ein: $2C_2H_5.CO_2.SK + 2H_2O = H_2S + K_2CO_3 + 2C_2H_5.OH + COS$. Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).

$(C_2H_5O.COS)_2Zn$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). — $(C_2H_5O.COS)_2.Pb$. Krystallinischer, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.). — Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weifsen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel ($[C_2H_5O.COS]_2$?) und hinterlässt das Salz $3(C_2H_5.CO_2S)_2Cu + Cu_2S$ als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). — $C_2H_5.CO_2.SAg$. Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS). — Verhalten des Kaliumsalzes gegen $HgCl_2$: SALOMON, *J. pr.* (2) 5, 477.

Aethylester $C_5H_{10}SO_2 = C_2H_5.CO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriummercaptid; aus dem Kaliumsalz $C_2H_5O.COSK$ mit Aethylbromid und Alkohol (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°. Spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf 160°, in Mercaptan, CO_2 und Alkohol.

Isobutylester $C_7H_{14}SO_2 = C_2H_5O.COS.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriumisobutylmercaptan (MYLIUS, *B.* 6, 313). — Siedep.: 190—193°; spec. Gew. = 0,9938 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan $C_2H_5O.CO.NH_2$. Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan, CO_2 und Alkohol. $C_2H_5O.CO.SC_4H_9 + 2KHS + 2H_2O = C_4H_9.SH + C_2H_5.OH + K_2CO_3 + 2H_2S$.

Aethylenester $C_8H_{14}S_2O_4 = (C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Salzes $C_2H_5O.COSK$ mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 52). — Dickes, hellgelbes Oel von unangenehmem Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Dithioglykol $C_2H_4(SH)_2$ und Urethan $C_2H_5O.CONH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt, ebenfalls in der Kälte, äthylkohlensaures Salz und Dithioglykol. $(C_2H_5O.COS)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CO_2K + C_2H_4(SH)_2$.

Aethylcarbonsulfid $C_6H_{10}S_2O_4 = C_2H_5O.CO.S.S.CO.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Thiosalzes $C_2H_5O.COSK$ (DEBUS, *A.* 75, 142). — Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Thiosalz $C_2H_5O.COSK$, Schwefelkalium und Schwefel. Leitet man NH_3 in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisirt Allophansäureester, gelöst bleibt Aethylsulfid (DEBUS, *A.* 82, 255). $2(C_2H_5O.COS)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S_2$.

Isobutylcarbonylthiosäure (Isobutylthiokohlensäure) $C_5H_{10}SO_2 = C_4H_9O.CO.SH$. Der **Aethylester** $C_4H_9O.CO.SC_2H_5$ dieser Säure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptid (MYLIUS, *B.* 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,9939 bei 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan $C_4H_9O.CO.NH_2$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden $C_2H_5.SH$, CO_2 und Isobutylalkohol gebildet.

Dicarbothionsäure $S(CO_2.H)_2$. **Aethylester** $C_6H_{10}SO_4 = S(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, *B.* 2, 298).

Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 180°. Zerfällt durch Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Aethylsulfid und kohlensaures Salz. $S(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2S + 2CO_2$. — Eine analoge Sauerstoffverbindung $O(CO_2.C_2H_5)_2$ existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von Silberoxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium und Chlorameisenester reagiren nach der Gleichung: $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CO_2Na = CO_3(C_2H_5)_2 + NaCl + CO_2$ (WYSS, *B.* 9, 847).

Dithiokohlensäure CH_2S_2O. Es sind weder Metallsalze dieser Säure noch die freie Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester R_2CS_2O und Estersäuren $R.CS_2O.H$. Die Ester R_2CS_2O sind in zwei isomeren Formen bekannt, je nachdem ein oder beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersteren Art heifsen Dithiocarbonsäureester, Ester der zweiten Art Carbonyldithiosäureester.

$C_2H_5S.CS.OC_2H_5$ Dithiocarbonsäureester. $CO(SC_2H_5)_2$ Carbonyldithiosäureester.

Von den Estersäuren kennt man nur die den Dithiocarbonsäuren entsprechende Form:

$C_2H_5O.CS.SH$
Xanthogensäure.

1. Dithiocarbonsäuremonoalkylester (Xanthogensäuren) RO.CS.SH. Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von CS_2 an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalilauge tritt Addition von CS_2 ein, und man erhält das Kaliumsalz $C_2H_5O.CS.SK$. Wegen der Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzurufen, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die freien Xanthogensäuren aus, die obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren.

Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodiden erhält man die Dialkylester der Dithiocarbonsäure. Diese Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 120). $RO.CS.SR_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1.SH$. Alkalialkoholate erzeugen aus Xanthogensäureestern Carbonylthiosäureester, neben Mercaptan, und zwar entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von Alkali und Alkoholat benutzt wurde (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 121).

$$C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CH_3O.K + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_5.OH + C_2H_5.SH.$$

Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenesters in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit dem Alkalialkohol in Verbindung tritt (SALOMON, *B.* 8, 1507):

$$\text{I. } C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + H_2O = COS + C_2H_5.OH + C_2H_5.SH.$$
$$\text{II. } COS + CH_3.OK = CH_3O.CO.SK.$$

WALLACH (*B.* 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:

$$C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CH_3.OK = {C_2H_5O \atop KS}\!\!>C<\!\!{OCH_3 \atop SC_2H_5} \text{ und}$$

$${C_2H_5O \atop KS}\!\!>C<\!\!{OCH_3 \atop SC_2H_5} + H_2O = CH_3O.CO.SK + C_2H_6O + C_2H_6S.$$

ZÖLLER und GRETE (*B.* 8, 955) empfehlen Alkalixanthogenate (anstatt K_2CS_3) als Mittel zur Vernichtung der Phylloxera.

Methylxanthogensäure $C_2H_4S_2O = CH_3O.CS_2H$. Das Kaliumsalz $CH_3O.CS_2K$ entsteht durch Zusammenbringen von CS_2 mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist (CLARKE, *B.* 11, 1505). — Spec. Gew. = 1,6878 bei 15,2°.

Methylester $C_3H_6S_2O = CH_3O.CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz $CH_3O.CS_2K$ und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 117).

Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

Methyldioxysulfocarbonat $C_4H_6S_4O_2 = {CH_3O.CS.S \atop CH_3O.CS.S}$. *Bildung.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Jod (DESAINS, *J.* 1847/48, 674). — Oel.

Methylxanthogensäureäthylester $C_4H_8S_2O = CH_3O.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salz $CH_3O.CS_2K$ und Aethyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115).

Siedep.: 184°. Spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $CH_3O.CS.NH_2$ und $C_2H_5.SH$.

Aethylxanthogensäure $C_3H_6S_2O = C_2H_5O.CS_2H$. Die freie Säure wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter H_2SO_4, bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 3, 83; 16, 302). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und CS_2.

Salze: ZEISE; COUERBE, *Berz. Jahresb.* 17, 332; HLASIWETZ, *A.* 122, 87; PHIPSON, *J.* 1877, 675. — Trockne Destillation der Xanthogenate: FLEISCHER, HANKÒ, *B.* 10, 1293.

$NH_4.C_3H_5S_2O$. Krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in harnstoffähnlichen Krystallen (DEBUS, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und

Alkohol. — Na.Ā. *Darstellung.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIWETZ). — K.Ā. *Darstellung.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem CS_2, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether, presst ab und trocknet sie über Schwefelsäure (SACC, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelbliche, seideglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei 21,5° (CLARKE, *B.* 11, 1505). Sehr leicht löslich in Wasser: löslich in 5 bis 6 Thln. absolutem Alkohol, kaum löslich in Aether. Das trockne Salz entwickelt bei der Destillation COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$. Das wasserhaltige Salz liefert hierbei CS_2, Alkohol, Mercaptan, $(C_2H_5)_2S$, $(C_2H_5)_2S_2$, CO_2 und H_2S. Die wässerige Lösung des Salzes entwickelt beim Kochen CS_2, H_2S, Alkohol.

Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. *Darstellung.* Aus BaO, Alkohol und CS_2. — Krystalle. Sehr unbeständig (Z.). — Zn.$\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leicht löslich in NH_3 (PH.). — Hg.$\bar{A}_2$. Wird, bei Gegenwart von CS_2, als schuppig-krystallinischer Niederschlag erhalten (H.). — Sn.$\bar{A}_2$. Kleine gelbe, trikline Krystalle (H.). — Ein Zinnoxydsalz existirt nicht (H.). — Pb.$\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol (Z.; COUERBE; LIEBIG, PELOUZE, *A.* 19, 260; DEBUS, *A.* 72, 2). Giebt bei der trockenen Destillation: COS, CS_2, $(C_2H_5)_2S$ und $(C_2H_5)_2S_2$ (F., H.). — $As(C_3H_5S_2O)_3$. *Bildung.* Aus $AsCl_3$, Natriumxanthogenat und viel CS_2 (HLASIWETZ). — Dicke, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in CS_2. — $Sb(C_3H_5S_2O)_3$. Citronengelbe, trikline Krystalle (H.). — $Bi(C_3H_5S_2O)_3$. Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — Cr.$\bar{A}_3$. Dunkelblaue Krystalle (aus CS_2) (H.). — Fe.$\bar{A}_3$. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus CS_2) (H.). — Co.$\bar{A}_2$. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in NH_3 (PHIPSON). — Ni.$\bar{A}_2$. Schwarze, monokline Krystalle (aus CS_2). Löslich in Aether. Die Lösung in CS_2 ist intensiv grüngelb gefärbt (H.). Löslich in NH_3 (PHIPSON). — $Cu_2(C_3H_5S_2O)_2$. Xanthogensaure Alkalien geben mit Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den gelben, flockigen Niederschlag des Oxydulsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und in NH_3, löslich in CS_2 (PHIPSON).

Methylester $C_4H_8S_2O = C_2H_5O.CS_2.CH_3$. *Bildung.* Aus xanthogensaurem Kalium und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ bei 184°. Spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und $CH_3.SH$. Mit Kaliumalkoholat entstehen Methylmercaptan und $C_2H_5O.COSK$.

Aethylester $C_5H_{10}S_2O = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aethyldioxysulfocarbonat $(C_2H_5O.CS.S)_2$ (ZEISE). Aus xanthogensaurem Alkali und Aethylchlorid (DEBUS, *A.* 75, 125) oder besser Aethylbromid (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 445).

Siedep: 200°; spec. Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 120—140° entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanammonium (SALOMON). $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_2H_5.OH + C_2H_5.SH + NH_4.SCN$. Alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz $C_2H_5O.CO.SK$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogensaures Salz gebildet (DEBUS). $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + KHS = C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5.SH$. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 160° entstehen CO_2, H_2S, Alkohol und Mercaptan (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 168). $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + C_2H_5.OH + C_2H_5.SH$.

Aethylenester $C_8H_{14}S_4O_2 = (C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4$. *Bildung,* Aus xanthogensaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 55). — Lange Nadeln oder rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in $C_2H_5O.CS.NH_2$ und $C_2H_4(SH)_2$. Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Aethylenoxyd (?) gespalten. $(C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CS_2K + C_2H_4.O + H_2O$.

Xanthogenessigsäurediäthylester $C_7H_{12}S_2O_3 = C_2H_5O.CS_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (CECH, STEINER, *B.* 8, 902). — Gelbliches, übelriechendes Oel. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Schwerer als Wasser.

Disulfodicarbothionsäureäthylester $C_6H_{10}S_3O_2 = S(CS.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Man übergiefst (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit (2 Thln.) Chlorameisensäureäthylester (WELDE, *J. pr.* [2] 15, 45). $3(C_2H_5O.CS_2K) + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2S(CS.OC_2H_5)_2 + 2KCl + C_2H_5O.CO_2K$. — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium. $S(CS.OC_2H_5)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_5O.CS.NH_2 + (NH_4)_2S$. Beim Behandeln mit

alkoholischem Kali entstehen das Salz $C_2H_5O.COSK$ und Kaliumxanthogenat. $S(C_2H_5O.CS)_2 + 2KOH = C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5O.COSK + H_2O$.

Aethyldioxysulfocarbonat $C_6H_{10}S_4O_2 = \begin{array}{l}C_2H_5O.CS.S\\C_2H_5O.CS.\dot{S}\end{array}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, *J.* 1847/48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBUS, *A.* 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.: 28° (D.). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester, CO, CS_2 und freien Schwefel. $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CS(OC_2H_5)_2 + CO + CS_2 + S_3$. Verbindet sich direkt mit Kalium oder Natrium zu Xanthogenat (DRECHSEL, *Z.* 1865, 583). Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid. $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S + C_2H_5O.CS.NH_2$. Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Salz, CO_2 und Schwefel (DEBUS, *A.* 75, 122). $2(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3KOH = 3C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5.OH + CO_2 + S_2$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht H_2S, es fällt Schwefel nieder und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBUS). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2KHS = 2C_2H_5O.CS_2K + H_2S + S$. Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* 3, 773). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5.OH + H_2S + S$.

Isobutylxanthogensäure $C_5H_{10}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2O.CS_2H$ (MYLIUS, *B.* 5, 974). — $Na.(C_4H_9O.CS_2)$. *Bildung.* Aus C_4H_9ONa und CS_2. — Gelblichweifse Nadeln. Aufserordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. — $K.C_5H_9S_2O$. Gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei 15° (CLARKE, *B.* 11, 1505).

Aethylester $C_7H_{14}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Isobutylxanthogensaurem Kalium und Aethyljodid (MYLIUS, B. 5, 975). — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 1,003 bei 17°.

Isobutylester $C_9H_{18}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_4H_9$. Siedep.: 247—250°; spec. Gew. = 1,009 bei 12° (MYLIUS, *B.* 5, 975).

Isoamylester $C_{10}H_{20}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_5H_{11}$. Siedet nicht unzersetzt bei 265—270° (MYLIUS, *B.* 5, 975).

Isobutyldioxysulfocarbonat $C_{10}H_{18}S_4O_2 = (C_4H_9O.CS_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS, *B.* 5, 976). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei — 10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in $C_4H_9O.CS.NH_2$, isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

Isoamylxanthogensäure $C_6H_{12}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2O.CS_2H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_6H_{11}S_2O.K$ aus Fuselöl, Aetzkali und CS_2 (BALARD, *A.* 52, 313). — Es bildet blassgelbe Krystalle und scheidet auf Zusatz von verdünnter Salzsäure die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, *A.* 52, 318).

Das Ammoniaksalz krystallisirt in farblosen Prismen. — Das Bleisalz $(C_5H_{11}O.CS_2)_2Pb$ bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, *A.* 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester** $C_5H_{11}O.CS_2.CH_3$ und der **Aethylester** $C_5H_{11}O.CS_2.C_2H_5$ werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit $CH_3.SO_4K$ (resp. $C_2H_5SO_4K$) erhalten (JOHNSON); der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

Isoamyldioxysulfocarbonat $C_{12}H_{22}S_4O_2 = (C_5H_{11}O.CS_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, *A.* 64, 327; JOHNSON, *A.* 84, 336). — Gelbes Oel. Giebt bei der Destillation $C_5H_{11}O.CS_2.C_5H_{11}$ (D.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid und isoamylxanthogensaures Ammoniak. $(C_5H_{11}O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_5H_{11}O.CS.NH_2 + C_5H_{11}O.CS_2.NH_4 + S$.

Cetylxanthogensaures Kalium $C_{16}H_{33}O.CS_2K$. *Bildung.* Aus Cetylalkohol $C_{16}H_{33}.OH$, Kali und CS_2 (PREVOSTAYE, DESAINS, *A.* 44, 319). — Krystalle wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

Glycerinxanthogensäure $C_4H_8S_2O_3 = (OH)_2.C_3H_5O.CS.SH$. *Bildung.* Das Natriumsalz $Na.C_4H_7S_2O_3$ entsteht beim Erhitzen von getrocknetem Natriumglycerinat $(OH)_2.C_3H_5.ONa$ mit CS_2 auf 60°, unter Druck (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 372). Es kann nicht durch Behandeln von Glycerin mit CS_2 und NaOH erhalten werden.

$(OH)_2.C_3H_5O.CS_2Na$. Orangegelbes, glänzendes Harz. Schmilzt unter CS_2 bei 30°, bläht sich, im trocknen Zustande, bei 60° auf. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; spurenweise löslich in CS_2. Löslich in Wasser, die Lösung trübt sich bald. Absoluter Alkohol entfärbt das Salz und scheidet dann einen pulverigen Niederschlag ab. Die Lösung des Salzes in verdünnten Alkalien hält sich einige Tage; verdünnte Essigsäure, rascher verdünnte Mineralsäuren, scheidet Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. Beim

Verdunsten einer wässerigen Lösung des Salzes über $CaCl_2$ hinterbleibt ein gelber, kautschukartiger, schwefelhaltiger Körper, der sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und verdünnten Säuren, wohl aber in verdünnten Alkalien löst. Gleichzeitig wird Soda gebildet. — Die wässerige Lösung des Salzes $Na.C_4H_7S_2O_3$ giebt mit Bleizucker einen purpurrothen, mit $HgCl_2$ einen lichtgelben Niederschlag u. s. w. Alle diese Niederschläge zersetzen sich nach einiger Zeit.

Verbindung mit Alkohol $Na.C_4H_7S_2O_3 + C_2H_6O$. *Darstellung.* Aus der Alkoholverbindung des Natriumglycerinates und CS_2 (L., L.). — Hellgebe, zähflüssige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; viel leichter zersetzbar als die alkoholfreie Verbindung.

$Cu_2(C_4H_7S_2O_3)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer wässerigen Lösung des Salzes $Na.C_4H_7S_2O_3$ mit überschüssigem Kupfervitriol. — Braunes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Waschen mit Alkohol. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, von koncentrirter Salz- oder Salpetersäure erst in der Wärme angegriffen.

2. Carbonyldithiosäureester $CO(SR)_2$. Diese Ester entstehen beim Erwärmen der Alkylrhodanide mit koncentrirter H_2SO_4 (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 166). $2CN.SC_2H_5 + 3H_2O = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + 2NH_3$. Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Natriummercaptide (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 255). $COCl_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2NaCl$. Der Diäthylester entsteht beim Zusammenreiben von Diphenylcarbonat mit Natriummerkaptid. $CO_3(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5.SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2C_6H_5ONa$. Die Carbonylsäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Harnstoff zerfallen. $CO(SC_2H_5)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5.SH + CO(NH_2)_2$. Von alkoholischer Kalilauge werden sie in CO_2 und Mercaptane zerlegt: $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2C_2H_5.SH$. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden CO_2 und Mercaptane, aber kein Schwefelwasserstoff gebildet.

Dimethylester $C_3H_6S_2O = CO(SCH_3)_2$. Siedep.: 169° (SCHMITT, GLUTZ).

Diäthylester $C_5H_{10}S_2O = CO(SC_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe oben. Beim Zerreiben von Diphenylcarbonat mit $C_2H_5S.Na$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 464). — Siedep.: 196—197°; spec. Gew. = 1,084 bei 23° (SCH., G.).

Diisoamylester $C_{11}H_{22}S_2O = CO(SC_5H_{11})_2$. Siedep.: 281° (SCHM., G.).

Aethylenester $C_3H_4S_2O = COS_2.C_2H_4$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung mäſsig starker Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester $CS_3.C_2H_4$ in der Kälte (HUSEMANN, *A.* 126, 269). — Zolllange, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Kann im Wasserstoffstrome destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ übergeführt.

Trithiokohlensäure $CH_2S_3 = CS(SH)_2$. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkalisulfiden (nicht in Sulfhydraten). $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$. Aus der (gelben) Lösung dieser Salze wird durch verdünnte Salzsäure die freie Trithiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet ein rothbraunes, schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst und Alkalicarbonate zerlegt, unter Bildung von trithiokohlensauren Salzen (BERZELIUS). — Die Alkalisalze $Mé_2CS_3$ halten sich in koncentrirter wässeriger Lösung. Die verdünnten Lösungen absorbiren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab. $K_2CS_3 + O_3 = K_2CO_3 + S_3$. In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, welche meist gelb sind.

Das Natriumsalz Na_2CS_3 wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als rothes Oel gefällt, das erst bei starkem Koncentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle bildet. Das wasserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid und Kohle. $Na_2CS_3 = Na_2S_3 + C$. — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen Schwefelwasserstoff (BERZELIUS; vgl. HUSEMANN, *A.* 123, 67). $Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S$. — Das Kaliumsalz K_2CS_3 ist gelb, sehr zerflieſslich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol (BERZELIUS). Darstellung des Salzes im Groſsen und spec. Gewicht seiner wässerigen Lösungen: VINCENT, *A. ch.* [5] 22, 544. — $CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 7H_2O$. *Bildung.* Aus CS_2 und Kalkmilch an der Sonne oder bei 50° (SESTINI, *J.* 1871, 262). — Krystalle. — $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Aus CS_2 und Kalkmilch in der Kälte (WALKER, *J.* 1874, 235). — Orangefarbene Nadeln. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und CS_2.

Eine andere Reihe von Thiocarbonaten (Orthothiocarbonate) entspricht der Formel $Mé_2CS_4$. Diese Salze entstehen bei der Einwirkung von CS_2 auf höhere Sulfide (GÉLIS, *B.* 8, 1351). $CS_2 + Na_2S_2 = Na_2CS_4$; — $CS_2 + Na_2S_3 = Na_2CS_4 + S$. Darstellung des Na- und Mg-Salzes: TAYLOR, *J.* 1882, 254.

Na_2CS_4. *Bildung.* CS_2 verbindet sich unter starker Wärmeentwickelung mit Na_2S_2. Dasselbe Salz entsteht auch durch Auflösen von Schwefel in Na_2CS_3. — Es löst sich in Wasser und Alkohol.

Trithiokohlensäureester CS_3R_2. Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodiden mit einer alkoholischen Lösung der Alkalisalze (K_2CS_3). Es sind destillirbare, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. Sie verbinden sich direkt mit Brom. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren $R.SO_3H$ oxydirt (HUSEMANN, *A.* 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei 100°, im Rohr, in Mercaptane und Rhodanammonium (HUSEMANN, *A.* 123, 68). $R_2CS_3 + 2NH_3 = 2R.SH + CNS.NH_4$. Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbanilid (HUSEMANN). $R_2CS_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2R.SH$. Aufser den Estern R_2CS_3 sind auch noch Aether R_4CS_4, $R_6C_2S_6$ und $R_4C_2S_4$ bekannt.

Dimethylester $C_3H_6S_3 = CS_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation koncentrirter Lösungen von K_2CS_3 und $(CH_3SO_4)_2Ca$ (CAHOURS, *Berz. Jahresb.* 27, 548). — Durchdringend riechendes, gelbes Oel. Siedep.: 204—205°; spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid $CS_3(CH_3)_2Br_2$. Grofse orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND, *A.* 128, 333). Verhält sich ganz wie die homologe Aethylverbindung.

Monoäthylester (Aethyltrithiokohlensäure). *Bildung.* Das Kaliumsalz $C_2H_5.CS_3K$ entsteht beim Zusammenbringen von CS_2 mit Kaliummercaptid $C_2H_5.SK$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydulsalz.

Diäthylester $C_5H_{10}S_3 = CS_3(C_2H_5)_2$. Siedep.: 240° (DEBUS, *A.* 75, 147; HUSEMANN, *A.* 123, 67; vgl. SCHWEIZER, *J. pr.* 32, 254). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 446). $CS_3(C_2H_5)_2 + 2KOH = C_2H_5.SH + (C_2H_5)CO_2SK + KHS$.

Bromid $CS_3(C_2H_5)_2.Br_2$. Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether, CS_2 und Benzol. Krystallisirt am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Koncentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt $(C_2H_5)_2CS_3$ (BEREND, *A.* 128, 333).

Orthothiokohlensäureäther $C_9H_{20}S_4 = C(SC_2H_5)_4$. *Bildung.* Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von CCl_4 (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyldisulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure oxydirt.

Dikohlenhexamercaptid $C_{14}H_{30}S_6 = C_2(SC_2H_5)_6$. *Bildung.* Aus Natriumalkoholat, Mercaptan und C_2Cl_6 (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

Dikohlentetramercaptid $C_{10}H_{20}S_4 = C_2(SC_2H_5)_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Natriumalkoholat mit Mercaptan und Perchloräthylen C_2Cl_4, im Rohr, auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

Trithiokohlensäure-Monoisobutylester (Isobutyltrithiokohlensäure) $C_4H_9S.CS.SH$. Das Natriumsalz $C_5H_9S_3Na$ wird aus $C_4H_9.SNa$ und CS_2 erhalten (MYLIUS, *B.* 6, 316). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln.

Diisobutylester $C_9H_{18}S_3 = CS_3(C_4H_9)_2$. Orangerothes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285—289° (MYLIUS, *B.* 6, 315). Giebt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammonium und Isobutylmercaptan.

Diisoamylester $C_{11}H_{22}S_3 = CS_3(C_5H_{11})_2$. Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche. Siedep.: 245—248°; spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Diallylester $C_7H_{10}S_3 = CS_3(C_3H_5)_2$. Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—175°; spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Methylenester $C_2H_2S_3 = CS_3.CH_2$. *Bildung.* Aus Methylenjodid CH_2J_2 und Natriumthiocarbonat Na_2CS_3 in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, *A.* 126, 292). — Gelblichweifses, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Zerfällt mit NH_3 in Rhodanammonium und Methylensulfid $(CH_2.S)_3$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort Disulfomethholsäure $CH_2(SO_3H)_2$.

Aethylenester $C_3H_4S_3 = CS_3.C_2H_4$. *Bildung.* Aethylenbromid und Natriumthiocarbonat CS_3Na wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über $CaCl_2$ und

löst es in Aethylenalkohol. Die Lösung scheidet beim Stehen an einem kühlen Orte Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, *A.* 123, 83). — Grofse goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 150° in Rhodanammonium und Aethylenmercaptan $C_2H_4(HS)_2$ (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4.CS_3 + 2KHS = K_2CS_3 + C_2H_4(HS)_2$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester $CS_2O.C_2H_4$, während rauchende Salpetersäurer Oxydation zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$ bewirkt.

Propylenester $C_4H_6S_3 = CS_3.C_3H_6$. *Bildung.* Aus Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ und Na_2CS_3 (HUSEMANN, *A.* 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destillirt werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester $CS_2O.C_3H_6$ und dann in die Säure $C_3H_6(SO_3H)_2$ übergeführt.

Butylenester $C_5H_8S_3 = CS_3.C_4H_8$. Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (HUSEMANN, *A.* 126, 296).

Amylenester $C_6H_{10}S_3 = CS_3.C_5H_{10}$. Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEMANN, *A.* 126, 297).

Chlorschwefelkohlenstoff (Thiocarbonylchlorid) $CSCl_2$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei längerer Einwirkung von Chlor auf CS_2 oder beim Durchleiten eines Gemenges von CCl_4 und H_2S durch eine glühende Röhre (KOLBE, *A.* 45, 43). Leichter lässt es sich darstellen durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchlormethylmercaptan (RATHKE, *A.* 167, 204). $CCl_4S + Ag_2 = CCl_2S + 2AgCl$. Schwefel und Chlorkohlenstoff CCl_4 wirken bei 130° leicht aufeinander ein (GUSTAVSON, *Z.* 1871, 418). $CCl_4 + S_3 = CCl_2S + 2SCl$. (Ist bis jetzt nicht völlig frei von Chlorkohlenstoff oder Chlorschwefel erhalten worden.) — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 71 bis 74°. Raucht an der Luft. Geht beim Stehen am Lichte in eine krystallisirte, polymere Modifikation über. Zerfällt mit wässeriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. $CSCl_2 + 6KOH = 2KCl + K_2CO_3 + K_2S + 3H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit NH_3, nur entsteht daneben noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfit wirkt heftig ein; $CSCl_2 + 2K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_3(SH) + 2KCl$. — Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reaktionsfähig. Mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = CS.NR + 2HCl$.

Die polymere Modifikation $(CSCl_2)_x$ bildet grofse, farblose Krystalle von schwachem Geruch. Schmelzp.: 112,5°. Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf 180° in die ursprüngliche, flüssige Modifikation über.

Verbindung $C_2Cl_6S_3 = S\left(C\begin{matrix}\diagup Cl_2\\ \diagdown SCl\end{matrix}\right)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben CCl_4 und Perchlormethylmercaptan CCl_4S, beim Einleiten von trockenem Chlor in, mit wenig (1/5 %) Jod versetzten, Schwefelkohlenstoff (RATHKE, *A.* 167, 209). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 340). Aus dem Rohprodukt wird das Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen ist, unterbricht man die Destillaton und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfit (um beigemengtes CCl_4S zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, saugt die flüssigen Antheile ab und krystallisirt den festen Körper aus Alkohol um. — Farblose, glasglänzende, platte Prismen. Schmelzp.: 57,4°. Zersetzt sich bei der Destillation. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und in warmem Alkohol. Wird von K_2SO_3, in der Kälte, nicht angegriffen.

Chlorsulfoform $C_2Cl_2S_3 = (CCl)_2S_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abwesenheit von C_2Cl_2 entsteht der Körper nicht (HARTLEY, *Z.* 1867, 127). — Krystallisirt und sublimirt in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, CS_2, CCl_4. Beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120—130°, entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ($C_2Cl_2SO_2$?).

2. Derivate der Glykolsäure $C_2H_4O_3$.

Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2 = SH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Sulfochloressigsäurechlorid $SO_2Cl.CHCl.COCl$ mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). Beim Eintragen von Chloressigsäure in eine koncentrirte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, *A.* 187, 113); gleichzeitig entsteht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in Wirkung tritt. $CH_2Cl.CO_2H + 2KHS = CH_2(SH).CO_2K + H_2S + KCl$ und $CH_2(SH).CO_2K + CH_2Cl.CO_2K = S(CH_2.CO_2K)_2 + HCl$. Trägt man daher umgekehrt KHS in Chloressigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. Man

koncentrirt die Lösung stark im Wasserbade, filtrirt das KCl ab und fällt die Beimengungen mit viel starkem Alkohol. Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, beim Behandeln von Glyoxylsäure mit H_2S, in Gegenwart von Ag_2O (Böttinger, *A.* 198, 215). Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Barytwasser (Andreasch, *B.* 12, 1385). $NH:CS\langle^{CH_2}_{NH}\rangle CO + H_2O = SH.CH_2.CO_2H + CN.NH_2$.

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das sich bei raschem Erhitzen zersetzt. Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Alkalien oder Erden enthalten das Metall in der CO_2H-Gruppe, jene der schweren Metalle im SH-Rest. Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung eines Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1% Eisen enthaltend) und dann mit NH_3, bis zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung, die beim Schütteln mit Luft unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion auf Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt diese Reaktion nicht (Andreasch). Oxydirt sich leicht, schon beim Stehen an der Luft, zu Dithioglykolsäure $C_4H_6S_2O_4$.

Salze: Claesson, *A.* 187, 116. — $CH_2(SH).CO_2K + H_2O$. Kleine Nadeln, krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. — $(C_2H_3SO_2)_2Ba$. Gummiähnlich, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_2SO_2.Ba + 3H_2O$ (charakteristisch). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit NH_3 und $BaCl_2$; aus der Säure und $Ba(OH)_2$. — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch CO_2 in $BaCO_3$ und $Ba(C_2H_3SO_2)_2$ zerlegt. — $Cd.C_2H_2SO_2$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $HgCl_2$. Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (Cl.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen, aufser mit Alkalien. — $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Ba + Hg(S.CH_2.CO_2H)_2$. Mikroskopische Krystalle. Entsteht aus dem Quecksilbersalz und $BaCl_2$. — Ebenso $Hg_3(S.CH_2.CO_2)_6H_3.Al$; $Hg_2(S.CH_2.CO_2)_4.H_2Mn$; $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Pb$. — $Hg(S.CH_2.CO_2)_2.Hg$. Amorph oder undeutlich krystallinisch. — $Pb.C_2H_2SO_2$. Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure (vgl. Liebermann, Lange, *B.* 14, 1265). — $Bi(S.CH_2.CO_2H)_3$. Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 30—35°. — $Cu_2(S.CH_2.CO_2H)_2$. Weifser Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällt $BaCl_2$ ein graues, amorphes Salz $Cu_2(C_2H_2SO_2)_2Ba$. — $AgS.CH_2.CO_2.Ag$. Entsteht als weifser, amorpher Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und $AgNO_3$. — $Ag.SCH_2.CO_2.NH_4 + AgNO_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem $AgNO_3$. — Lange, feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (Claesson, *B.* 10, 1354). — $Hg(SCH_2.CO_2Ag)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von $Hg(SCH_2.CO_2H)_2$ mit $AgNO_3$. Weifs, amorph.

Aethylester $C_4H_8SO_2 = SH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen H_2SO_4 (Claesson, *A.* 187, 116). — Höchst widerlich riechendes Oel, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in H_2S und Thiodiglykolsäureester $S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. Giebt mit Natriumalkoholat einen amorphen Niederschlag $CH_2(SNa).CO_2.C_2H_5$ (?), welcher durch C_2H_5J in Aethylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag $ClHgS.CH_2.CO_2.C_2H_5$, der sich schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisirt. Der Niederschlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsäureester und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von $Hg(S.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, die sich in kochendem Alkohol in jedem Verhältniss lösen; Schmelzp.: 56,5° (Wislicenus, *A.* 146, 145).

Nach Heintz (*A.* 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren von Rhodanessigsäureester mit P_2O_5. Derselbe riecht ätherisch, siedet bei 156—158°, löst sich etwas in Wasser und zerfällt beim Kochen mit Baryt in Alkohol und thioglykolsaures Baryum $Ba(C_2H_3SO_2)_2$.

Methylthioglykolsäureäthylester $C_5H_{10}SO_2 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Entsteht bei der Einwirkung von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester (Letts, Collie, *J.* 1878, 685). $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$.

Aethylthioglykolsäure $C_4H_8SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der Ester der Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt, im zugeschmolzenen Rohr, verseift (Claesson, *Bl.* 23, 444).

Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Wasser. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

$K.C_4H_7SO_2$. Zerfliefsliche Krystallkrusten. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallinisch. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen; Schmelzp.: 85°. — $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine violette Prismen; Schmelzp.: 90°. — $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_6H_{12}SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oel; Siedep.: 187—189°; spec. Gew. = 1,0469 bei 4° (CLAESSON, *Bl.* 23, 445). Beim Erhitzen mit C_2H_5J auf 120° erhält man das krystallisirte Jodid $J.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Es giebt mit Ag_2O ein alkalisch reagirendes Produkt.

Isoamylthioglykolsäure $C_7H_{14}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2H$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 446). Oel.

Aethylester $C_9H_{18}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Oelig. Siedet bei 230°; spec. Gew. = 0,9797 bei 4° (CLAESSON).

Nitrosothioglykolsäure $C_2H_3NO_3S = HS.CH(NO).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosothiohydantoïn mit überschüssigem Barytwasser. $CS\langle^{NH.CH(NO)}_{NH.CO} + H_2O = SH.CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$ (MALY, ANDREASCH, *B.* 13, 601). — *Darstellung.* Man kocht zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoïn mit 6 Thln. krystallisirtem Barythydrat und 40—80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothioglykolsaurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei 0° in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit NH_3 nicht völlig neutralisirt. Es scheidet sich dann das Salz $Ba.C_2HNO_3S$ aus.

Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äufserst leicht in Aether und verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine blaue Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaktion). Nitrosothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie zersetzt sich in wässeriger Lösung, nach 24stündigem Stehen, völlig in CO_2 und Rhodanwasserstoff. $C_2H_3NO_3S = CO_2 + CNHS + H_2O$. Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei 120—140°.

$Ba.C_2HNO_3S + H_2O$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweifser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

Aethylsulfonessigsäure $C_4H_8SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus äthylthioglykolsaurem Baryum und $KMnO_4$ (CLAESSON, *Bl.* 23, 447). — Man versetzt die Lösung mit $ZnSO_4$, verdampft zur Trockne und zieht aus dem Rückstande das Zinksalz mit Aether aus. Durch Behandeln mit H_2S erhält man daraus die freie Säure als dicken Syrup. Die Salze lösen sich leicht in Wasser.

$K.C_4H_7SO_4$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, bläuliche Tafeln.

Der **Aethylester** $C_6H_{12}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und äthylsulfinsaurem Natrium (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 223). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel.

Dithioglykolsäure $C_4H_6S_2O_4 = \frac{S.CH_2.CO_2H}{S.CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von thioglykolsaurem Kalium mit Jod; beim Durchleiten von Luft durch eine, mit etwas Eisenchlorid versetzte, Lösung von thioglykolsaurem Kalium (CLAESSON, *B.* 14, 410).

Krystallisirbar. Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von $KMnO_4$ glatt zu Sulfoessigsäure oxydirt. Wird von Zn und H_2SO_4 zu Thioglykolsäure reducirt. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren schwer; das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge. — $K.C_4H_5S_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.C_4H_4S_2O_4 + 4H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch wenig Alkohol, amorph niedergeschlagen, wird aber bald krystallinisch.

Der **Aethylester**, aus der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, ist dickflüssig, von unangenehmem Geruche und siedet bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung (CLAESSON, *B.* 14, 411). Mit alkoholischem Ammoniak liefert er ein krystallisirtes, bei 155° schmelzendes Amid.

Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4 = S(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von chloressigsaurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit einer alkoholischen Lösung von $(NH_4)_2S$ (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — *Darstellung.* Man kocht chloressigsaures Calcium acht Stunden lang mit überschüssigem $Ca(SH)_2$ (durch Sättigen von Kalkmilch mit H_2S bereitet), unter Einleiten eines schwachen H_2S-Stromes. Man fällt mit CO_2 und reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heifsem, starkem Alkohol (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man

das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Man versetzt eine möglichst koncentrirte wässerige Lösung von chloressigsaurem Natrium mit der entsprechenden Menge frisch bereiteten Natriumsulfids, gelöst in der kleinsten Menge Wasser, säuert dann mit H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Wendet man das erste Mal nur wenig Aether an, so können zunächst die Verunreinigungen entfernt werden (LOVÉN, *B.* 17, 2818; vgl. ANDREASCH, *B.* 12, 1390).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. Leicht löslich in Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entsteht Sulfodiessigsäure $C_4H_6SO_6$, neben etwas Oxalsäure. Wird von HJ, im Rohr, zu Essigsäure reducirt (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). Zersetzt sich beim Erhitzen.

Salze: SCHULZE, *Z.* 1862, 77. — Das saure Ammoniaksalz bildet oktaëdrische Krystalle. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfliefsliche Prismen, die aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällt werden. — $K.C_4H_5SO_4$. In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. — $K_2.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Zerfliefsliche Prismen, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_4H_4SO_4$. Krystalle, löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (SCHREIBER). — $Ba.C_4H_4SO_4$. Krusten, ziemlich schwer löslich. — $Ba.C_4H_4SO_4 + 5H_2O$ (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). — $Zn.C_4H_4SO_4 + 4H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_4H_4SO_4$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen. — $Pb.C_4H_4SO_4 + PbO$. Krystallinisch. — $Cu.C_4H_4SO_4 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (S., *Z.* 1866, 184). — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Flockiger, fein krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{14}SO_4 = C_4H_4SO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHULZE). Aus Chloressigester und alkoholischem KHS (WISLICENUS, *A.* 146, 153). — Siedep.: 267—268° (kor.). Es gelang HEINTZ (*A.* 140, 226) nicht, in dem Ester den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen.

Sulfodiessigsäure $C_4H_6SO_6 = (CO_2H.CH_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure durch $KMnO_4$ (LOVÉN, *B.* 17, 2819). — *Darstellung.* Man neutralisirt $^1/_3$ der Thiodiglykolsäure mit Natron und versetzt diesen Theil abwechselnd mit $KMnO_4$ und dem Rest der Thiodiglykolsäure, so dass die Reaktion stets möglichst neutral bleibt. Dann filtrirt man, koncentrirt die Lösung, fällt durch $CaCl_2$ die gebildete Oxalsäure aus und dann durch $BaCl_2$ die Sulfodiessigsäure. Das Baryumsalz wird durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 182°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und in verdünnter H_2SO_4. Zerfällt bei 200° glatt in CO_2 und Dimethylsulfon. — $Ba.C_4H_4SO_6 + 5H_2O$. Feine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Wandelt sich bald, besonders beim Erwärmen, in das Salz $Ba.C_4H_4SO_6 + H_2O$ um, das Krystallkrusten bildet und in Wasser sehr wenig löslich ist. Zerfällt von 150° an in CO_2, $BaCO_3$ und Dimethylsulfon.

Diäthylestsr $C_8H_{14}SO_6 = C_4H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Kochen der Säure mit Alkohol und Vitriolöl (LOVÉN, *B.* 17, 2821). — Dickes Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit Natriumalkoholat und Aether einen amorphen Niederschlag des Salzes $C_8H_{12}SO_6.Na_2$.

3. Derivate der Säuren $C_3H_6O_3$.

1. **α-Thiomilchsäure** $C_3H_6SO_2 = CH_3.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-chlorpropionsaurem Natrium und KHS bei 100° (SCHACHT, *A.* 129, 1). Bei längerem Stehen einer mit H_2S übersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber (BÖTTINGER, *A.* 188, 320). $CH_3.CO.CO_2H + 2H_2S = H_2O + S + CH_3.CH(SH).CO_2H$. Das Additionsprodukt der Thiobrenztraubensäure $C_3H_4SO_2.C_3H_4O_4$ zerfällt beim Kochen mit HJ in Brenztraubensäure und Thiomilchsäure (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen P_2S_5: BÖTTINGER, *B.* 11, 1353. Wurde zuerst von LOVÉN (*J. pr.* [2] 29, 367) rein dargestellt. — *Darstellung.* Man sättigt wässerige Brenztraubensäure, in gelinder Wärme, mit H_2S, setzt konc. HCl hinzu und dann Zink. Sobald die Flüssigkeit sich, beim Abkühlen, nicht mehr trübt, wird sie mit Aether ausgeschüttelt (LOVÉN). — Man giefst überschüssiges Ammoniumsulfhydrat in eine Röhre, stellt eine mit Brenztraubensäure gefüllte Röhre hinein, schmilzt zu und erhitzt zwei Stunden lang auf 110° (BÖTTINGER, *B.* 18, 486).

Unangenehm riechendes Oel. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Lässt sich im Vakuum destilliren. Färbt sich durch Eisenchlorid vorübergehend blau. Wird durch mehr Eisenchlorid oder durch Jod zu Dithiodilaktylsäure $C_6H_{10}S_2O_4$ oxydirt. Diese Oxydation erfolgt auch an der Luft, besonders in Gegenwart einer Spur eines Eisen- oder Kupfersalzes. Giebt mit überschüssigem Kupfervitriol eine tiefviolette Lösung.

Salze: LOVÉN. — $Ba(C_3H_5O_2S)_2$ (bei 130°). Gummiartig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Hg$. Wird durch Sättigen der Säure mit HgO dargestellt. — Kleine, glänzende Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Reagirt sauer. Giebt mit $FeCl_3$ oder $CuSO_4$ keine Färbungen. — $(CO_2K.C_2H_4.S)_2Hg + xH_2O$. Feine, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(CO_2.C_2H_4.S)_2Hg + 2^1/_2 H_2O$. Kleine, schwer lösliche Krystalle. — $C_3H_4O_2S.Pb$. Voluminöser, gelber, dann grauweifs werdender Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_3Bi$. Niederschlag. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2.Cu_2$. Kupfersalze ($CuSO_4$) geben mit überschüssiger Thiomilchsäure eine farblose Lösung, die Dithiodilaktylsäure enthält, und aus welcher das Salz $(C_3H_5O_2S)_2Cu_2$ sich als ein gelber, krystallinischer Niederschlag absetzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und verdünnter H_2SO_4, löst sich aber, unter Zersetzung, in verdünnter HCl. Löslich in Alkalien. — $CO_2H.C_2H_4.SAg$. Die freie Säure giebt mit $AgNO_3$ einen gelben, weichen Niederschlag, der beim Auswaschen hart wird. Unlöslich in Wasser und in verdünnter HNO_3. Löst sich in Alkalien und kohlensauren Alkalien, unter Bildung von gelben, amorphen, leicht löslichen Doppelsalzen, aus welchen verdünnte HNO_3 wieder das Salz $C_3H_5O_2S.Ag$ ausfällt. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Pt$. Grünlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $PtCl_4$. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Natron und Soda.

Aethylester $C_5H_{10}O_2S = SH.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und wenig H_2SO_4 (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 372). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. — $(S.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)_2Cu_2$. Gelbliches Pulver, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupfervitriollösung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; leicht löslich in heifsem Alkohol.

α-**Dithiodilaktylsäure** $C_6H_{10}O_4S_2 = \begin{matrix} S.CH(CH_3).CO_2H \\ S.CH(CH_3).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von *α*-Thiomilchsäure durch Jod, Eisenchlorid oder Kupferoxydsalze (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 372). Wurde von SCHACHT und BÖTTINGER bei der Darstellung von *α*-Thiomilchsäure erhalten und für diese Säure gehalten (s. *α*-Thiomilchsäure). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. *α*-Chlorpropionsäureäthylester zwei Tage lang mit 2 Thln. KHS am Kühler, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann mit Bleizucker und NH_3. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure in Aether aufgenommen und abermals in das Bleisalz übergeführt (BÖTTINGER, *A.* 196, 103; vgl. SCHACHT). — Nadeln. Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Propionsulfonsäure oxydirt (SCH.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp. H_2SO_4), CO_2 und Essigsäure (B.). Wird durch Zn + HCl oder durch Natriumamalgam glatt in *α*-Thiomilchsäure übergeführt. Zerfällt beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung in CO_2, H_2S und Essigsäure (BÖTTINGER, *B.* 16, 1047).

Salze: BÖTTINGER, *A.* 196, 105. — $(NH_4)_2.C_6H_8S_2O_4$. Rhomboëdrische Krystalle (LOVÉN). — $K_2.C_6H_8S_2O_4 + 2H_2O$. Vierseitige, verwachsene Krystalle. — $Ba.\bar{A}$ (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (S.). — — $Zn.\bar{A}$ (bei 115°). Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_6H_8S_2O_4.PbO$ (?). Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_6H_8S_2O_4$. Amorpher Niederschlag (S.).

α-**Thiodilaktylsäure** $C_6H_{10}O_4S = \begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ S \\ CH_3.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben *α*-Thiomilchsäure, beim Kochen von *α*-chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (SCHACHT, *A.* 129, 4; BÖTTINGER, *A.* 196, 106). Bei längerem Einleiten von H_2S in eine Lösung von brenztraubensaurem Kalium (BÖTTINGER, *B.* 12, 1425). Bei der Einwirkung von *α*-chlorpropionsaurem Kalium auf basisch-*α*-thiomilchsaures Kalium (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 373). — *Darstellung.* Man behandelt eine mit Kali neutralisirte Lösung von *α*-Chlorpropionsäure mit KHS, fällt mit $BaCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2SO_4 (L.).

Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 125° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert. Wird von verdünnter Salpetersäure in *α*-Sulfodipropionsäure $C_6H_{10}SO_6$ übergeführt. Beim andauernden Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht *α*-Thiomilchsäure (BÖTTINGER).

$K.C_6H_9O_4S$. Krystallisirt schwer. Zerfliefslich (S.). Thiomilchsaures Kalium ist nicht zerfliefslich (BÖTTINGER). — $Ba(C_6H_9O_4S)_2$. Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). Wird aus der Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Erhält man die Lösung einige Zeit im Sieden, so fällt das Salz als ein körnig-krystallinisches Pulver nieder und löst sich dann erst in 1000 Thln. Wasser (L.). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, etwas löslich in Wasser. Verwandelt sich bald in glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich sind (L.). — Das **Bleisalz** ist in Wasser unlöslich (B.).

α-**Sulfodipropionsäure** $C_6H_{10}SO_6 = SO_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von *α*-Thiodilaktylsäure mit $KMnO_4$ (LOVÉN, *B.* 17, 2822). Der Diäthylester

entsteht aus dem Diäthylester der Sulfodiessigsäure mit Natriumalkoholat und Methyljodid (LOVÉN, *B.* 17, 2822). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 155—156°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert bei der trocknen Destillation Diäthylsulfon. — Das Baryumsalz ist amorph und leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{10}H_{18}SO_6 = C_6H_8SO_6(C_2H_5)_2$. Flüssig (LOVÉN).

Cystin $C_6H_{12}N_2S_2O_4 = [S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H]_2$. *Vorkommen.* Als Harnstein oder Harnsediment (Harngries) (WOLLASTON, *A. ch.* [1] 76, 22). Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist aufgelöst und beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (TÖL, *A.* 96, 247). In der Rindsniere (CLOËTTA, *A.* 99, 299). In typhoser Leber (SCHERER, *J.* 1857, 561). — *Darstellung.* Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und verdunstet an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 23, 328). — Abscheidung und Bestimmung des Cystins: NIEMANN, *A.* 187, 101. — Sechsseitige Blättchen oder rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar. Stark linksdrehend (KÜLZ, *B.* 15, 1401). Für die Lösung in HCl von 11,2% ist $[\alpha]_D = -205,9^0$ (MAUTHNER, *H.* 7, 225). Entwickelt beim Kochen mit Baryt nur Ammoniak (HOPPE, *H.* 5, 330). Zerfällt bei längerem Kochen mit Barytwasser in NH_3, H_2S und Brenztraubensäure (resp. CO_2, Oxalsäure und Uvitinsäure) (BAUMANN, *B.* 15, 1734). $C_6H_{12}N_2S_2O_4 + 2H_2O = 2C_3H_4O_3 + 2NH_3 + H_2S + S$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Brenztraubensäure (DEWAR, GAMGEE, *H.* 5, 329). Auch beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht Brenztraubensäure (?). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Cysteïn $C_3H_7NSO_2$. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 140—150° NH_3, CO_2, H_2S und eine stickstoffhaltige Säure (MAUTHNER, *B.* 17, 293; 18, 451). Wird von konc. HJ erst bei 135° theilweise angegriffen, unter Bildung von Cysteïn; oberhalb 140° wird aller Stickstoff als NH_3 abgeschieden (BAUMANN, *H.* 8, 305). Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (DEWAR, GAMGEE, *J.* 1870, 814). — Cystin bildet mit Mineralsäuren und Basen krystallisirte Verbindungen.

Cysteïn $C_3H_7NSO_2 = CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinn in eine salzsaure Lösung von Cystin (BAUMANN, *H.* 8, 300). Die entzinnte Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit NH_3 gefällt. — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure. Die wässerige Lösung oxydirt sich schon an der Luft zu Cystin. Dieselbe wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt; diese Färbung verschwindet aber rasch, indem das Cysteïn in Cystin übergeht. Viel schwächer linksdrehend als Cystin. — Das Hydrochlorid krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

2. **β-Thiomilchsäure** $C_3H_6O_2S = HS.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Jodpropionsäure und KHS. Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von β-Dithiodilaktylsäure mit Zn + HCl (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 376).

Unangenehm (aber anders als α-Thiomilchsäure) riechende Flüssigkeit. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft, in Gegenwart von Kupferoxydsalzen, viel leichter zu Dithiodilaktylsäure als α-Thiomilchsäure. Wird durch Eisenchlorid gebläut. Mit viel $CuSO_4$ entsteht ein lichtvioletter Niederschlag, der bald schmutzig grün wird. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2Hg$. Glänzende Schuppen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $(CO_2H.C_2H_4.S)_2.Cu_2$. Kupfervitriol und freie β-Thiomilchsäure (im Ueberschuss) geben einen gelben, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen weifs und krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser, löslich in Natron und Soda.

β-Dithiodilaktylsäure $C_6H_{10}O_4S_2 = \frac{S.CH_2.CH_2.CO_2H}{S.CH_2.CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Durch Oxydation von β-Thiomilchsäure mit Eisenchlorid (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 377). — Dünne, silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

4. Derivate der Säuren $C_4H_8O_3$.

1. **α-Thiooxybuttersäure** $C_4H_8O_2S = CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Widerlich riechende, zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

α-Sulfodibuttersäure $C_8H_{14}SO_6 = SO_2[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der Sulfodiessigsäure $[(CO_2.C_2H_5).CH_2]SO_2$, Natriumalkoholat und Aethyljodid bei 120—130° (LOVÉN, *B.* 17, 2824). Man verseift den Diäthylester durch Barytwasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Oktaëder. Schmelzp.: 152°.

2. α-**Sulfodiisobuttersäure** $C_8H_{14}SO_6 = SO_2[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von α-Sulfodipropionsäureester $SO_2[CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]$ mit Natriumalkoholat und Methyljodid (LOVÉN, *B.* 17, 2824). — Krystalle. Schmelzp.: 188°. — $C_8H_{12}SO_6.Ba + 2^1/_2 H_2O$. Feine, glasglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

5. Derivat der Säuren $C_5H_{10}O_3$.

α-**Thiooxyisovaleriansäure** $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(SH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *Bl.* 30, 507). — Gleicht ganz der α-Thiooxybuttersäure $CH_3.CH_2.CH(SH).CO_2H$.

3. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2S.C_3H_4O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in Brenztraubensäure fällt ein Pulver $C_6H_8O_5S$ heraus (BÖTTINGER, *A.* 188, 325).

Aeufserst leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 87°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von H_2S und Brenztraubensäure. Beim Kochen mit HJ wird Thiomilchsäure $C_3H_6O_2S$ gebildet.

2. Thiocarbacetessigsäureäthylester $C_7H_8SO_3 = C_2H_3O.C(CS).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetessigester mit CS_2 und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf 100° und Auskochen des Produktes mit Alkohol (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 703). $C_6H_{10}O_3 + CS_2 + PbO = C_7H_8SO_3 + PbS + H_2O$. — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei 152° weich und schmilzt bei 156—162°.

Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4 = C_2H_3O.C\begin{cases}CS_2.H\\CSO.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{cases}$. *Bildung.* Man erhält das Natriumsalz $C_{10}H_{13}NaS_3O_4$ beim Uebergiefsen von rohem (natriumalkoholathaltigem) Natriumacetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 701). $C_2H_3O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + CS_2 = C_2H_3O.CH(CS_2Na).CO_2.C_2H_5$, und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu Thiorufinsäuresalz. $C_2H_3O.CH(CS_2Na).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CS_2Na = C_{10}H_{13}S_3O_4.Na + NaHS$.

Die freie Säure (aus dem Natriumsalz mit HCl gefällt) bildet dunkelorangerothe Schuppen. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere Lösungen zersetzen sich beim Kochen.

$Na.C_{10}H_{13}S_3O_4$. Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und man erhält das Natriumsalz einer orangerothen, in Wasser sehr leicht löslichen Säure.

4. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Thiophencarbonsäuren $C_5H_4SO_2$ s. Furfuranderivate.

5. Thioderivat der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Thioglyoxylsäure $C_4H_4O_5S$. *Bildung.* Eine koncentrirte Lösung von Calciumglyoxylat wird mit H_2S gesättigt und nach einigem Stehen mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist $Ca.C_4H_2O_5S + 3H_2O$. Er ist amorph, in Wasser reichlich löslich und zersetzt sich beim Kochen damit (DEBUS, *A.* 126, 143). — H_2S in Glyoxylsäure geleitet, scheidet nach längerem Stehen den Körper $C_4H_4O_5S$ in Nadeln aus. Derselbe schmilzt bei 78—82° und löst sich äufserst leicht in kaltem Wasser (BÖTTINGER, *A.* 198, 212). Leitet man H_2S, bei Gegenwart von Silberoxyd, in Glyoxylsäure, so scheidet sich beim Verdampfen der, mit Wasser erschöpften und vom Schwefelsilber filtrirten, Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, das allmählich harzig erstarrt. Der in NH_3 unlösliche Theil dieses Harzes entspricht der Formel $(C_2H_3S_2O)x(?)$; er ist unlöslich in CS_2, Aether, Benzol. In dem wässerigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ und daneben Thiodiglykolsäure $C_4H_6SO_4$ (BÖTTINGER *A.* 198, 211).

6. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Thiooxalsäure $C_2H_2SO_3$.

Diäthylester $C_6H_{10}SO_3 = C_2H_5S.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Aethyloxalsäurechlorid und Mercaptan bei 0° (MORLEY, SAINT, *Soc.* 43, 400). Man erhitzt das Gemenge am Kühler und fraktionnirt hierauf.

Flüssig. Siedep.: 217° (kor.). Spec. Gew. = 1,1446 bei 0°. Wird vom kaltem Wasser langsam zerlegt in Oxalsäure, Alkohol und Mercaptan. Mit 1 Mol. alkoholischen Kalis entstehen Mercaptan und Oxalsäure-Monoäthylester. Trocknes Ammoniak bewirkt Spaltung in Mercaptan und Oxaminsäureester.

2. **Thiobernsteinsäure** $C_4H_6S_2O_2 = C_2H_4(CO.SH)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von bernsteinsaurem Phenol mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol (Weselsky, *B.* 2, 520). — Das Kaliumsalz $K_2.C_4H_4O_2S_2$ bildet mikroskopische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. Versetzt man das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht H_2S, und die Flüssigkeit enthält **Sulfosuccinyl** $C_4H_4O_2S = \begin{matrix} CH_2.CO \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} > S$, das durch Aether ausgezogen werden kann. **Sulfosuccinyl** bildet grofsblätterige Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 31°. Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS.

Diäthylester $C_8H_{14}S_2O_2 = C_4H_4S_2O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von 42 g Diphenylsuccinat $C_4H_4O_4(C_6H_5)_2$ mit 30 g $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (Seifert, *J. pr.* [2] 31, 469). Man versetzt mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser, trocknet und destillirt sie. — Lauchartig riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 269—271°.

7. Thioderivat der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$. *Bildung.* Aus Brombernsteinsäure und (2 Mol.) KHS, in ziemlich koncentrirter Lösung, bei 110° (Carius, *A.* 129, 6). — Undeutlich-krystallinische Masse. Zerfliefslich. Bräunt sich bei 100°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Sulfobernsteinsäure oxydirt.

$Ba.C_4H_4SO_4$ (bei 80°). Flockiger Niederschlag. — Das Bleisalz wird aus neutralen Lösungen gefällt. Es löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ag_2.C_4H_4SO_4$. Voluminöser Niederchlag. Schwärzt sich leicht.

8. Thioderivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_5$.

Thiohydrokrokonsäure $C_5H_4SO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Krokonsäure $C_5H_2O_5$ mit Schwefelwasserstoff (Lerch, *A.* 124, 39). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien entsteht schnell Krokonsäure. — $Ba(C_5H_3SO_4)_2$. Orangefarbener Niederschlag. — $Pb.C_5H_2SO_4$. Rother, unlöslicher Niederschlag.

9. Thioderivat der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

Trithiocitronensäure $C_3H_5O(CO.SH)_3$.

Triäthylester $C_{12}H_{20}S_3O_4 = C_6H_5S_3O_4(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Durch Zusammenreiben von Triphenylcitrat $C_6H_5O_7(C_6H_5)_3$ mit 3 Mol. $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (Seifert, *J. pr.* [2] 31, 470). — Merkaptanartig riechendes Oel. Zersetzt sich beim Destilliren selbst im Vakuum.

B. Sulfonsäuren.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit organischen Säuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich gröfstentheils sehr leicht in Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei meist an das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom an (Hemilian, *A.* 176, 1), wirkt also dem Chlor oder Brom analog. Statt Schwefelsäureanhydrid kann man bequemer das erste Chlorid der Schwefelsäure SO_3HCl anwenden. Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxydation der Thiosäuren mit Salpetersäure (Carius, *A.* 124, 43): $CH_2(SH).CO_2H + O_3 = (SO_2.OH).CH_2.CO_2H$ und beim Kochen der substituirten Säuren mit Alkalisulfit (Strecker, *A.* 148, 90). $CH_2Cl.CO_2H + K_2SO_3 = CH_2(SO_3K).CO_2H + KCl$. Beim Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid wird CO_2 abgeschieden und eine zweibasische Sulfonsäure gebildet (Buckton, Hofmann, *A.* 100, 144). $(SO_3H).CH_2.CO_2H + SO_3 = (SO_3H).CH_2.(SO_3H) + CO_2$.

1. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure $(SO_3H).CO_2H$ — ist nicht bekannt.

1. Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_5 + 1^1/_2 H_2O = (SO_3H).CH_2.CO_2H + 1^1/_2 H_2O$.

Bildung. Aus Eisessig und SO_3 (MELSENS, *A.* 52, 276). Aus Acetylchlorid und Ag_2SO_4 bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 165). Bei der Oxydation von Isäthionsäure $SO_3H.CH_2.CH_2.OH$ mit CrO_3 (CARL, *B.* 14, 64). Durch Vermischen von (2 Mol.) Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. Vitriolöl (FRANCHIMONT, *J.* 1881, 859; vgl. dagegen BAUMSTARK, *A.* 140, 83). — *Darstellung.* Eisessig wird mit SO_3HCl auf 140° erhitzt (BAUMSTARK, *A.* 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfitlösung am Kühler gekocht, die Lösung eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt (COLLMANN, *A.* 148, 109). Zweckmäfsiger wendet man Ammoniumsulfit an und entfernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMILIAN, *A.* 168, 145).

Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten in der Kälte, in zerfliefslichen Krystallen $C_2H_4SO_5 + 1^1/_2 H_2O$; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Schmelzp.: 62° (M.); 68—72° (CARL). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659). $C_2H_2Na_2SO_5 + 3PCl_5 = CHCl(SO_2Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 + 2NaCl + HCl$ (?).

Salze: MELSENS. — $K.C_2H_3SO_5$. Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDREASCH, *B.* 13, 1425). — $K_2.C_2H_2SO_5 + H_2O$. Nadeln und kurze Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Schwerlösliche monokline Blättchen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 859). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,2668 Thle. Salz (CARL). — $Pb.\bar{A}$. Krystallwarzen. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$.

Monoäthylester $C_4H_8SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl durch das, in absolutem Alkohol suspendirte, Silbersalz der Sulfoessigsäure (MELSENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz $C_2H_2O_2(C_2H_5)SO_3.Ag$ krystallisirt in Blättchen, ist zerfliefslich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem Alkohol.

Sulfochloressigsäure $C_2H_3ClSO_5 = SO_3H.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfit erhält man das Salz $K_2.C_2HClSO_5 + 1^1/_2 H_2O$ (RATHKE, *A.* 161, 166). Quadratoktaëder, in Wasser aufserordentlich löslich; zersetzt sich nicht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge.

Chlorid der Sulfochloressigsäure $C_2HCl_3SO_3 = (SO_2.Cl).CHCl.CO.Cl$. *Bildung.* Aus PCl_5 und sulfoessigsaurem Natrium (SIEMENS, *B.* 6, 659). — Flüssig, Siedep.: 130 bis 135° bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thioglykolsäure $SH.CH_2.CO_2H$ reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure, CO_2, HCl und $CCl_3.SO_2Cl$. Diese auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2H_4SO_5 + CCl_4SO_2 + CO_2 + 5HCl$ veranschaulicht werden, es ist aber wahrscheinlicher, dass das sogenannte Chlorid der Sulfochloressigsäure ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Disulfoessigsäure $C_2H_4S_2O_8 = (SO_3H)_2.CH.CO_2H$. Giefst man in eine 80° warme, koncentrirte Lösung von Kaliumsulfit allmählich eine koncentrirte Lösung von Chloralhydrat, so krystallisirt beim Erkalten ein Doppelsalz von Disulfoessigsäurealdehyd, und aus dem Filtrat erhält man, beim weiteren Abdampfen, ein Doppelsalz der Mono- und Disulfochloressigsäurealdehyde (RATHKE, *A.* 161, 154).

a. Doppelsalz des Disulfoessigsäurealdehyds $(SO_3K)_2.CH.COH + HKSO_3 + H_2O$. Krystallisirt in schwerlöslichen, sehr kleinen Krystallwarzen oder mit $2H_2O$ in rhombischen Tafeln. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $C_2HCl_3O + 4K_2SO_3 + H_2O = [(SO_3K)_2.CH.CHO + KHSO_3] + 3KCl + K_2SO_4$. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in disulfometholsaures Salz, Formiat und Sulfit: $(SO_3K)_2.CH.CHO.KHSO_3 + K_2CO_3 = CH_2(SO_3K)_2 + K.CHO_2 + K_2SO_3 + CO_2$. Beim Behandeln mit Brom oder durch Kochen mit Salzsäure wird das Kaliumdisulfit zerstört, und man erhält das freie Salz: $(SO_3K)_2.CH.CHO + H_2O$, kleine Prismen, in Wasser schwer löslich. — $(S_2O_6Ba).CH.CHO + 2H_2O$. — *Darstellung.* Aus dem sulfitfreien Kaliumsalz und $BaCl_2$. — Feine Nadeln.

b. Doppelsalz des Mono- und Disulfochloressigaldehyds $C_6H_{22}Cl_3K_7S_7O_{31} = [(SO_3K)_2.CCl.COH + KHSO_3] + 2[(SO_3K).CHCl.CHO + KHSO_3] + 7H_2O$. — Grofse trikline Krystalle.

Kaliumsalz des Disulfobromessigaldehyds $(SO_2K)_2.CBr.COH$. *Bildung.* Aus dem Salze a. (s. oben) und Brom, in der Wärme (RATHKE). — Nadeln. Geht beim Aufkochen mit Kaliumsulfit wieder in das Salz a. über. Zerfällt beim Kochen mit K_2CO_3 in Formiat und $CHBr(SO_3K)_2$.

2. α-Sulfopropionsäure $C_3H_6SO_5 = CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$.

Bildung. Aus Propionsäure und SO_3HCl oder aus α-Chlorpropionsäure und $(NH_4)_2SO_3$ (KURBATOW, *A.* 173, 5). — Syrup. — $Ca.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$ wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.C_3H_4SO_5 + 2H_2O$. Glänzende Schuppen. 100 Thle. H_2O lösen bei 18° 7,45 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol schwer löslich.

3. Sulfobuttersäuren.

1. **α-Sulfobuttersäure** $C_4H_8SO_5 = CH_3.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Aus Buttersäure und SO_3HCl oder aus α-Brombuttersäure und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN, *A.* 176, 1). — Die freie Säure ist ein Syrup. Beim Behandeln des Ba-Salzes mit PCl_5 entsteht das Chlorid der α-Chlorbuttersäure. — $Ca.C_4H_6SO_5 + 2H_2O$ wird aus der gesättigten Lösung in 50procentigem Alkohol, durch Aether, in langen, feinen Nadeln gefällt (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 7,11 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A} + 5H_2O$. Vierseitige Prismen. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Amorph. — $Cu.\bar{A} + 4H_2O$. Amorpher blaugrüner Firniss. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Grofse quadratische Prismen. Unlöslich in Alkohol. Die wässerigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieselbe Sulfobuttersäure (?) entsteht beim Erhitzen von Crotonsäure mit $KHSO_3$ oder $NH_4.HSO_3$ auf 130° (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 483). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinisch. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlöslich in Alkohol.

2. **β-Sulfobuttersäure** $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Chlorbuttersäureester und $(NH_4)_2SO_3$ (HEMILIAN). — Duchsichtige, zerfliefsliche Gallerte. — $Ba.C_4H_6SO_5 + H_2O$. Firniss. Wird, durch Alkohol, aus der wässerigen Lösung pulverig gefällt. Auch die Ca-, Pb- und Zn-Salze sind leicht lösliche Firnisse.

2. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Sulfobrenzschleimsäuren $C_5H_4SO_6 = CO_2H.C_4H_2O.SO_3H$.

1. β-Säure (?) $\begin{matrix} SO_3H.C : C—CO_2H \\ CH:CH>O \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brombrenzschleimsulfonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (HILL, PALMER, *B.* 18, 2097). — Liefert mit Bromwasser keine Schwefelsäure. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Kleine Prismen.

2. δ-Säure $\begin{matrix} CH:C—CO_2H \\ \quad >O \\ CH:C—SO_3H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brenzschleimsäure in kalte, rauchende Schwefelsäure (SCHWANERT, *A.* 116, 286; HILL, PALMER, *B.* 18, 2095). Durch Behandeln von Dibrombrenzschleimsulfonsäure mit Zinkstaub und NH_3 (HILL, PALMER). — Zerfliefsliche Prismen. Beim Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Fumarsäure. Liefert beim Schmelzen mit Kali Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Salze: HILL, PALMER. — $Ba.C_5H_2SO_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Täfelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Brombrenzschleimsulfonsäure $C_5H_3BrSO_6 = \begin{matrix} SO_3H.C : C—CO_2H \\ CH:CBr>O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus δ-Brombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *B.* 18, 2097). — Giebt mit Zinkstaub und NH_3 β-Sulfobrenzschleimsäure. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange, zerfliefsliche Nadeln.

βγ-Dibrombrenzschleimsulfonsäure $C_5H_2Br_2SO_6 = \begin{matrix} CBr:C—CO_2H \\ \quad >O \\ CBr:C—SO_3H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus βγ-Dibrombrenzschleimsäure und rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, *B.* 18, 2096). — Wird von Zinkstaub und NH_3 in δ-Sulfobrenzschleimsäure umgewandelt. Beim Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Baryumsalzes entstehen $BaSO_4$ und Dibrommaleïnsäure. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange, feine Nadeln, Leicht löslich in Wasser.

3. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. Sulfobernsteinsäure $C_4H_6SO_7 = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ (HSO_3).CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäure

und SO_3 (FEHLING, *A.* 38, 285). Aus schwefelsaurem Silber und Succinylchlorid (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 167). Bei der Oxydation von Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$ mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 129, 9). Beim Kochen von Fumarsäure (CREDNER, *Z.* 1870, 77) oder Maleïnsäure (MESSEL, *A.* 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. — *Darstellung.* Man leitet SO_3 über abgekühlte Bernsteinsäure, lässt einige Stunden bei 40—50° stehen, verdünnt mit Wasser und setzt so lange $BaCO_3$ zu, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der Sulfonsäure fällt aus (FEHLING). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleïnsäure mit 110 ccm einer Kaliumsulfitlösung (mit 100 g K_2CO_3 und 400 ccm H_2O bereitet). Beim Verdunsten krystallisirt $K_2.C_4H_4SO_7$ (MESSEL).

Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeutlichen, zerfliefslichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in SO_2 und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit sehr koncentrirtem Aetzkali entstehen SO_2, Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure. — Dreibasische Säure.

Salze: FEHLING; MESSEL. — $(NH_4)_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$ (F.). — $K.C_4H_5SO_7$ (F.). — $K_2.C_4H_4SO_7 + 2H_2O$. — $K_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). Hält $2^1/_2 H_2O$ (F.). — $Ba_3(C_4H_3SO_7)_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + PbO$. Wird durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.). — $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2PbO$. Entsteht durch Fällen des neutralen NH_3-Salzes mit Bleizucker (CR.). — Unlöslich. — $Ag_3.C_4H_3SO_7$. Weifser Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar (M.).

2. **Sulfobrenzweinsäure** $C_5H_8SO_7 = SO_3H.C_3H_5(CO_2H)_2$. *Bildung.* Ita-, Citra- und Mesakonsäure verbinden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfit und liefern, wie es scheint, eine und dieselbe Sulfobrenzweinsäure (WIELAND, *A.* 157, 34). — Die freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Dreibasich. Giebt beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali eine Säure $C_5H_8O_5$ (Itamalsäure?).

$Ca_3(C_5H_5SO_7)_2 + 7H_2O$. Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Alkohol. Hält bei 160° 1 Mol. H_2O zurück, das bei 180° entweicht.

3. **Sulfopimelinsäure** (?) $C_7H_{12}SO_7$. *Bildung.* Aus Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$ (bei 130°). Amorph, gummiartig.

4. Sulfoderivat der Säure $C_nH_{2n-4}O_4$.

Sulfocamphersäure $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Camphersäure mit koncentrirter Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177). $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst Camphersäureanhydrid in überschüssiger koncentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf 65° und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwickelung von CO nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch Camphersäure und Mesocamphersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung durch H_2S entbleit und das Filtrat im Vakuum verdunstet (KACHLER, *A.* 169, 179).

Sechsseitige, trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.: 160—165°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu $C_7H_{12}SO_7$ (Sulfopimelinsäure?) oxydirt. Zweibasische Säure. — Verhalten: KACHLER, l. c.

$(NH_4)_2.C_9H_{14}SO_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_{14}SO_6$. — $Ca.C_9H_{14}SO_6$. — $Ba.C_9H_{14}SO_6$. Gummi, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Pb(C_9H_{15}SO_6)_2 + 4H_2O$. Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. — $Pb.C_9H_{14}SO_6$. Amorph, leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{14}SO_6 + Ba.C_9H_{14}SO_6$. — $Ag_2.C_9H_{14}SO_6$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_9H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kalium mit (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER, *A.* 169, 183). $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + 2H_2O$. Man säuert die Schmelze mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether und destillirt den ätherischen Auszug. — Monokline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Leicht löslich

in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Acetylchlorid. Verbindet sich direkt mit Brom (?).

5. Sulfoderivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_{13}$.

Hamathionsäure $C_{12}H_{18}SO_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben Euxanthon, beim Auflösen von Euxanthinsäure in kaltem Vitriolöl (ERDMANN, *A.* 60, 240). — Syrup. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Die Alkalisalze sind gummiartig. — $Pb_3.C_{12}H_{12}SO_{16}$. Wird durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleiessig als gelber Niederschlag erhalten.

XXI. Selenderivate der Säuren.

1. **Selenkohlenstoff** CSe_2. Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff. Auch beim Ueberleiten von SeO_2 über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff gebildet. Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von CCl_4 und H_2Se durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHKE, *A.* 152, 199). — Aeufserst stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

Selenxanthogensaures Kalium $C_3H_5Se_2O.K = C_2H_5O.CSe_2K$ wird beim Vermischen des rohen Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol erhalten. Es krystallisirt in gelben Nädelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Sehr leicht zersetzbar (RATHKE).

2. **Selendiglykolsäure** $C_4H_6SeO_4 = Se(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak und $(NH_4)_2Se$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH, *B.* 8, 773).

Die freie Säure krystallisirt in grofsen, monoklinen Tafeln (ARZRUNI, *J.* 1877, 694). Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Das **Amid** wird aus Chloracetamid und alkoholischem $(NH_4)_2Se$ erhalten. — Glänzende Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (SCH., U.).

XXII. Aldehyde.

Alle primären Alkohole verlieren bei der Oxydation zunächst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde (*al*cohol *dehyd*rogenatum) über. $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CHO + H_2O$. Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels erzeugt Säuren. $CH_3.CHO + O = CH_3.CO_2H$. Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, *A.* 123, 140). (Die Reduktion der Aldehyde zu Alkoholen erfolgt ausgiebiger durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Eisessig siehe S. 230). Die Aldehyde enthalten demnach den Rest CHO. Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die Lösungen der edlen Metalle und auch FEHLING'sche Lösung. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde zu ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildung reducirt. Die Reduktion gelingt besonders leicht in Gegenwart von etwas fixem Alkali (TOLLENS, *B.* 14, 1950). Man verwendet am besten ein Gemisch von 3 g $AgNO_3$ gelöst in 30 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,923) und 3 g NaOH gelöst in 30 ccm Wasser und operirt in der Kälte (TOLLENS, *B.* 15, 1635).

Die Bildung der Aldehyde aus den primären Alkoholen kann in der Weise erklärt werden, dafs zunächst ein Glykol entsteht, der aber, weil er zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, nicht existenzfähig ist. $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CH(OH)_2 = CH_3.CHO + H_2O$. Auch ungesättigte Alkohole, welche das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, sind nicht existenzfähig und wandeln sich im Moment der Bildung in isomere Aldehyde um (vgl. übrigens Alkohole

$C_nH_{2n}O$, S. 260). $CH_2:CH.OH = CH_3.CHO$. Daher entstehen auch bei der Einwirkung von Wasser auf manche Haloïdderivate von Kohlenwasserstoffen (z. B. Bromäthylen) Aldehyde. $CH_2:CHBr + H_2O = CH_2:CH.OH + HBr = CH_3.CHO + HBr$.

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer Alkohole mit einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, *B.* 5, 699). Das Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 wirkt zu heftig ein und bildet Säuren, sowie Säureester. Darstellung der Aldehyde aus Säuren (s. u.).

Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze mit Calciumformiat (LIMPRICHT, *A.* 97, 368; PIRIA, *A.* 100, 104) oder mit einem Gemenge von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, *Ж.* 7, 47) glüht. $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(CHO_2)_2 = 2C_2H_4O + 2CaCO_3$. — $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2CaC_2O_4 + Ca(HO)_2 = 2C_2H_4O + 4CaCO_3$. Hierbei wird gleichzeitig der korrespondirende Alkohol gebildet. $(CH_3.CO_2)_2Ca + 3(HCO_2)_2Ca = 2C_2H_5.OH + 4CaCO_3 + 2CO$ (PAGLIANI, *B.* 10, 2055). Für die Darstellung von Aldehyden aus Säuren ist es zweckmäfsiger, ein inniges Gemisch des Baryumsalzes der Säure und Baryumformiat bei 8—15 mm Druck und behutsam gesteigerter Erhitzung zu destilliren (KRAFFT, *B.* 16, 1717).

Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockener Oxalsäure und Natriumamalgam auf Säurechloride (BAEYER, *B.* 2, 98).

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus. Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktionen einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sauerstoffes, in der Aldehydgruppe R.CHO, aus der doppelten Bindung in die einfache überzugehen.

Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alkohole $C_nH_{2n+1}.CH(OH)_2$, die im freien Zustande nicht existiren. 1. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, und ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholoxyden, z. B. Aethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O$ — Aldehyd $CH_3.CHO$. Und wirklich verbinden sich die Aldehyde mit zwei Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer sind mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch einen niedrigeren Siedepunkt unterscheiden und beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien wieder Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide isomere Reihen von Derivaten zusammen.)

Das Chloral (Trichloracetaldehyd) bildet ein beständiges Hydrat $C_2HCl_3O.H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$; ebenso Bromal $C_2HBr_3O.H_2O$ und Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O.H_2O$. Dies wären also die Glykole, deren Anhydride die Aldehyde sind. Es sind aber zunächst nur Substitutionsprodukte der Aldehyde, welche dergleichen Hydrate leicht bilden. Unter Annahme von solchen (höchst unbeständigen) Hydraten auch bei den nicht substituirten Aldehyden erklären sich die Additionsprodukte (mit NH_3, HCN u. s. w.) und ebenfalls die Kondensationsprodukte der Aldehyde sehr leicht. So z. B. die Bildung von Aldol $C_4H_8O_2$ und Crotonaldehyd C_4H_6O aus Acetaldehyd C_2H_4O (BÖTTINGER, *A.* 208, 123). $CH_3.CHO + H_2O = CH_3.CH(OH)_2$ und $CH_3.CH(OH)_2 + HCH_2.CHO = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO + H_2O$. Ferner: $CH_3.CH(OH)_2 + H_2CH.CHO = CH_3.CH:CH.CHO + 2H_2O$.

Die Aldehyde sind sehr geneigt Kondensationen einzugehen. Schon unter dem Einflusse geringfügiger Ursachen (Gegenwart von K_2CO_3, kleiner Mengen von $ZnCl_2$) polymerisiren sie sich. (Der Formaldehyd ist sogar nur in der polymeren Form bekannt). Wasserentziehende Mittel ($ZnCl_2$ oder sogar eine wässerige Lösung von Natriumacetat) erzeugen aus den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$. $2C_2H_4O = C_4H_6O$ (Crotonaldehyd) $+ H_2O$. Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat (und Essigsäureanhydrid) entstehen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. d.). Beim Erhitzen der Aldehyde mit bernsteinsaurem Natrium (und Natriumacetat) resultiren Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$. $C_6H_{13}.CHO + CO_2Na.CH_2.CH_2.CO_2Na = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$.

Chlor und Brom wirken auf Aldehyd substituirend. PCl_5 tauscht den Sauerstoff in den Aldehyden gegen Chlor aus. $CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$. Ebenso wirkt Schwefelwasserstoff. $CH_3.CHO + H_2S = CH_3.CHS + H_2O$.

Phosphortrichlorid verbindet sich mit Aldehyden direkt. Uebergiefst man das Produkt mit Wasser, so entweicht heftig Salzsäuregas und es resultiren Phosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_4 = C_nH_{2n}O + H_3PO_3$ (s. Phosphine).

Die Aldehyde verbinden sich sehr lebhaft mit Phosphoniumjodid PH_4J, wobei sie aber zugleich vorher eine Polymerisation erleiden. Meist lagern sich 4 Mol. Aldehyd (auch 3?) an (1 Mol.) PH_4J an. (Mit Chloral und Butyrchloral entstehen hierbei nur Verbindungen von PH_3 mit 2 Mol. des Aldehyds). Die Verbindungen krystallisiren,

zersetzen sich beim Aufbewahren und gehen durch (1 Mol.) koncentrirte Kalilauge in die entsprechenden Oxydhytrade$(C_nH_{2m}O)_4.P.OH$ und Phosphine$(C_nH_{2m}O)_3.P(C_nH_{2m-1}O)$ über, wobei aber auch zuweilen 1 Mol. Aldehyd abgespalten wird. Die Phosphine reduciren ammoniakalische Silberlösung und entwickeln mit Kali Wasserstoff und die freien Aldehyde, unter Bildung von unterphosphoriger Säure (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 1).

Alkoholisches Kali wirkt auf Aldehyde reducirend ein und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und zweiatomige Alkohole. So entsteht aus Isobutyraldehyd $(CH_3)_2CH.CHO$ Diisopropyläthylenglykol $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$, neben Isobuttersäure. Wendet man Gemenge von Aldehyden an, so entstehen entsprechende Glykole. Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd erhält man Methylisopropyläthylenglykol $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$. Das alkoholische Kali kann bei diesen Reaktionen durch Natriumamalgam ersetzt werden.

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkalidisulfiten zu Additionsprodukten (BERTAGNINI, *A.* 85, 179 und 268), die beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden. In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit den Disulfiten von primären organischen Basen und von Amidosäuren.

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit 2 Mol. Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen. Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aldehyden (durch Oxydation von Alkoholen), indem diese sich, im Momente des Freiwerdens, mit den Alkoholen vereinigen. $C_2H_4O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$.

Die Verbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch Eisessig hinzufügt (GEUTHER, *A.* 126, 65). Acetale entstehen auch aus Aldehydäthylchlorid $CH_3.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholaten.

Gemischte Acetale, d. h. Verbindungen von Aldehyden mit zwei verschiedenen Alkoholen sind nicht mit Sicherheit bekannt (s. Aethylidenmethyläthyläther). Die von BACHMANN beschriebenen, gemischten Acetale, sind nach RÜBENCAMP (*A.* 225, 271) nur Gemische, der Aethylidenmethylisoamyläther $C_2H_4(OCH_3)(OC_2H_5)$ also ein Gemisch von $C_2H_4(OCH_3)_2$ und $C_2H_4(OC_5H_{11})_2$ u. s. w.

Die Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von grofser Beständigkeit. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch $CaCl_2$ abgeschieden. Sie werden von wässerigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyde (BEILSTEIN, *A.* 112, 239) und Essigester (WÜRTZ, *A.* 100, 116). Acetale: WÜRTZ, *A. ch.* [3] 48, 370).

Erhitzt man die Acetale mit Alkoholen auf 120°, so erfolgt eine Umsetzung der Alkoholradikale. Dabei verdrängt aber das kohlenstoffärmere Alkyl das kohlenstoffreichere mit Leichtigkeit, während die umgekehrte Einwirkung in ganz geringer Menge erfolgt. Erhitzt man z. B. Diäthylacetal mit Propylalkohol, so entstehen nur ganz geringe Mengen Aethylpropylacetal(?) und Dipropylacetal. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7 + C_2H_6O$ und $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_3H_7)_2 + 2C_2H_6O$. Erhitzt man aber Diäthylacetal mit Holzgeist, so verläuft die Reaktion fast vollständig nach der Gleichung: $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2CH_3.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + 2C_2H_6O$. Daneben entsteht nur ganz wenig Methyläthylacetal(?) (BACHMANN, *A.* 218, 45).

PCl_5 (1 Mol.) zerlegt die Acetale in Alkylchloride und gechlorte Aether $(C_nH_{2n+1})O.C_nH_{2n}Cl$ (BACHMANN, *A.* 218, 39). $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + PCl_5 = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + C_2H_5Cl + PCl_3O$.

Die Acetale entstehen durch Vereinigung der Aldehyde mit zwei Molekülen Alkohol. Es existiren aber auch Verbindungen aus gleichen Molekülen Aldehyd und Alkohol. Trichloraldehyd (Chloral) verbindet sich überhaupt nur mit einem Molekül Alkohol, Mercaptan u. s. w. Die diesen Verbindungen entsprechenden Anhydride $C_nH_{2n+2}O_3$ erhält man, neben Acetalen, bei der Einwirkung von Aethylidenoxychlorid auf eine Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol (LAATSCH, *A.* 218, 25). $(CH_3.CHCl)_2O + 2CH_3.ONa = \begin{matrix} CH_3.CH(OCH_3) \\ CH_3.CH(OCH_3) \end{matrix}\!\!>\!O + 2NaCl$. Die gebildeten Anhydride sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser, die, schon in der Kälte, langsam aber vollständig in Aldehyd und Acetale zerfallen. $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O = CH_3.CHO + CH_3.CH(OCH_3)_2$. Lässt man die Anhydride einige Wochen lang mit Alkoholen (und Eisessig) kalt stehen, so werden zwei Moleküle Acetale gebildet (LAATSCH). $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O + 2C_5H_{11}.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + CH_3.CH(OC_5H_{11})_2 + H_2O$.

Die Aldehyde verbinden sich mit Merkaptanen, unter Wasseraustritt, zu geschwefelten Acetalen (Merkaptale). Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Merkaptan

(BAUMANN, *B.* 18, 884). Die Merkaptale sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkylchloriden zu gechlorten Aethern. Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemenge von Aldehyd und Alkohol. $CH_3.CHO + C_2H_5.OH + HCl = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + H_2O$. Diese gechlorten Aether liefern mit Natriumalkoholat Acetale. $CH_3.CHCl.OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + NaCl$.

In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit Säurechloriden zu α-gechlorten Estern. $CH_3.CHO + CH_3.COCl = CH_3.CHCl.O.CO.CH_3$. Aus diesen Körpern lassen sich, durch Behandeln mit Salzen, gemischte Ester darstellen.

$$CH_3.CHCl.O.C_2H_3O + Ag.C_4H_7O_2 = CH_3.CH(OC_4H_7O)(OC_2H_3O) + AgCl.$$

Die Substitutionsprodukte der Aldehyde (Chloral, Bromal) verbinden sich weit leichter mit Alkoholen (1 Mol.), Merkaptanen, Säuren, Säurechloriden u. s. w. als die Stammsubstanzen. Hier lassen sich auch Verbindungen mit Estern darstellen. So liefert z. B. Chloralalkoholat mit Acetylchlorid Chloralessigester.

$$CCl_3.CH(OH).OC_2H_5 + C_2H_3O.Cl = CCl_3.CH(OC_2H_3O)(OC_2H_5) + HCl.$$

Mit Chlorwasserstoff verbindet sich Acetaldehyd $CH_3.CHO$ zu Dichloräther $(CH_3.CHCl)_2O$.

Die Verbindungen der Aldehyde mit organischen (einbasischen) Säuren erhält man durch Erhitzen der Komponenten oder leichter durch Erhitzen mit den Anhydriden der Säuren. Die gebildeten Ester sieden niedriger als die isomeren Glykolester.

$CH_3.CH(OCH_3O)_2$ Siedep.: 169°. $CH_2(OC_2H_3O).CH_2(OC_2H_3O)$ Siedep.: 187°.

Ammoniak lagert sich, bei niederer Temperatur, direkt an die Aldehyde an und entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien. $CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).OH$. Man hat es also nicht mit einfachen Additionsprodukten (Ammoniaksalzen) zu thun, sondern mit α-Amidoalkoholen. Wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es entstehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit H_2S, CS_2, CNH.

Hydroxylamin verbindet sich mit Aldehyden zu Aldoximen. $C_6H_{13}.CHO + NH_3O = C_6H_{13}.CH:N.OH + H_2O$. Essigsäureanhydrid führt die Aldoxime meist in Säurenitrile über. $C_6H_{13}.CH:N.OH = C_6H_{13}.CN + H_2O$.

Primäre und sekundäre Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, unter Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt sich ein Schluss auf die Konstitution der Basen ziehen. Man erhält bei dieser Reaktion indifferente Körper, welche beim Erwärmen mit Mineralsäure wieder in Aldehyd und Alkoholbasen zerfallen. Erwärmt man Aldehyde mit primären Basen der aromatischen Reihe und konc. HCl, so entstehen Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$ (s. d.).

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Phenylhydrazin zu öligen Kondensationsprodukten (E. FISCHER, *B.* 17, 574). $C_6H_5.N_2H_3 + C_nH_{2n}O = C_6H_5.N_2H.C_nH_{2n} + H_2O$. Sie verbinden sich mit p-Amidodimethylanilin nach der Gleichung: $R.CHO + NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 = R.CH:N.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$ (CALM, *B.* 17, 2939).

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls, unter Wasseraustritt, mit Aldehyden zu indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden können.

Die Aldehyde verbinden sich mit 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxysäuren. $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$. Man erhitzt, zu diesem Zweck, die Aldehyde mit genau 1 Mol. Blausäure, in 20—30procentiger, wässeriger Lösung. Die gebildeten Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und wandeln sich in Nitrile von Amidosäuren um. $CH_3.CH(OH).CN + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).CN + H_2O$. Man wendet zweckmäſsig alkoholisches Ammoniak an und zwar wiederum — um Nebenreaktionen zu vermeiden — genau ein Molekül (TIEMANN, *B.* 14, 1965). Die Aldehyde $C_nH_{2n}O$ verbinden sich lebhaft mit Cyanammonium (auch mit wasserfreiem). Wendet man etwa dreiprocentige Lösung von $NH_4.CN$ an, lässt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde stehen und kocht dann mit Salzsäure, so werden gute Ausbeute an Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ erhalten (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 506).

Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure. Sie verbinden sich mit Zinkalkylen zu Verbindungen, welche auf Zusatz von Wasser sekundäre Alkohole abscheiden (s. S. 230).

Die Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Reaktionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. oben). — 2. Verhalten gegen Alkalidisulfite. — 3. Eine für Aldehyde charakteristische

Reaktion besteht darin, dafs eine durch überschüssige SO_2 entfärbte Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aldehyden, in der Kälte, sich rothviolett färbt (SCHIFF, *Z.* 1867, 175; CARO, *B.* 13, 2342). Manche Ketone (Aceton, Acetophenon) rufen ebenfalls Farbenerscheinungen, wenn auch etwas träge, hervor. Andererseits wirken manche Aldehyde (besonders aromatische Oxyaldehyde) ebenso langsam ein wie Ketone (TIEMANN, *B.* 14, 791; vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1848). — 4. Eine noch empfindlichere Reaktion auf Aldehyde ist die mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Man bereitet sich jedesmal eine frische Lösung von 1 Thl. p-Diazobenzolsulfonsäure in 60 Thln. kaltem Wasser und wenig Natronlauge. Zu dieser Lösung fügt man die, mit verdünntem Alkali vermischte, Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu. Nach 10—20 Minuten nimmt die Lösung eine rothviolette Färbung an. Die Reaktion gelingt mit allen Aldehyden, welche in alkalischer Lösung beständig sind, daher z. B. nicht mit Chloral (PENZOLDT, E. FISCHER, *B.* 16, 657).

A. Aldehyde $C_nH_{2n}O = C_nH_{2n+1}.CHO$.

1. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd) $CH_2O = H.COH$. Nur gasförmig und in wässeriger Lösung bekannt. *Bildung.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glühende Platinspirale geleitet (HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152). Bei der unvollständigen Verbrennung von Aethylnitrat (PRATESI, *G.* 14, 221). Ameisensaurer Kalk giebt beim Glühen Holzgeist (LIEBEN, PATERNÒ, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) und Formaldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366). Beim Erhitzen von überschüssigem Aethylen mit Sauerstoff auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei $^1/_2$ bis 1stündigem Erhitzen von (110 g) Chlormethylacetat $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ mit (55 g) Wasser auf 100°, im Rohr (MICHAEL, *Am.* 1, 419). (Darstellung von Ameisensäurealdehyd.) Entsteht, neben viel Ameisensäure, bei der Einwirkung von Ozon auf Leuchtgas oder bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Sumpfgas und Sauerstoff (MAQUENNE, *Bl.* 37, 298). — *Darstellung.* Eine Mischung von Holzgeistdampf und Luft wird durch eine mit platinirtem Asbest gefüllte und im Verbrennungsofen erhitzte Glasröhre geleitet. Man fängt das Produkt in einem Kolben auf, der im Wasserbade erhitzt wird und mit einem anderen Kolben verbunden ist, der durch Schnee gekühlt wird (KABLUKOW, *Ж.* 14, 194; vgl. HOFMANN, *B.* 11, 1686; TOLLENS, *B.* 15, 1629). Von dem erhaltenen Rohprodukt destillirt man etwa $^4/_5$ ab und verdunstet den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur (TOLLENS, *B.* 16, 917).

Die wässerige Lösung des Formaldehydes riecht stechend, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet beim Einleiten von H_2S Krystalle des Körpers $(CH_2S)_3$ ab. Von mäfsig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd, beim Erwärmen in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Verbindet sich leicht, schon mit verdünntem Ammoniak, zu Hexamethylentetramin. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung, $6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$, und es kann daher Formaldehyd durch Normallösungen von NH_3 und H_2SO_4 titrimetrisch bestimmt werden (LEGLER, *B.* 16, 1333).

Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber oder Silberoxyd auf Methylenjodid CH_2J_2; beim Erhitzen von Methylenacetat mit Wasser auf 100° (BUTLEROW, *A.* 111, 242); bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, Glykol, Glycerin, Mannit und Glykose (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 303). Am zweckmäfsigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calciumglykolat $Ca(C_2H_3O_3)_2$ mit 6—8 Thln. Schwefelsäure auf 170—180° (HEINTZ, *A.* 138, 43). $3C_2H_4O_3 = (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$. Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf 200—240° bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Behandeln von Chlormethyläther $CH_3O.CH_2Cl$ (FRIEDEL, *J.* 1877, 518) oder Dichlormethyläther $(CHCl_2)_2O$ (BUTLEROW, *Z.* 1865, 619) mit Wasser.

Trioxymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei 152° schmilzt, aber schon unter 100° sublimirt. Das sublimirte Trioxymethylen schmilzt bei 171—172° (TOLLENS, *B.* 16, 919). Wandelt sich beim Erhitzen mit einer Spur H_2SO_4 in das isomere α-Trioxymethylen um. Es hat in der Kälte fast gar keinen, in der Wärme einen scharfen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf 100° erhitzt, löst es sich vollständig. Leicht löslich in kalter Natronlauge oder Barytwasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte des Trioxymethylen (= 1,06 HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper beim Vergasen in die einfache Form CH_2O übergeht. Liefert beim Kochen mit Alkohol und etwas H_2SO_4 Methylendiäthyläther $CH_2(OC_2H_5)_2$. PJ_2 wirkt auf Trioxymethylen unter Bildung von CH_2J_2. Beim Kochen mit Kalkwasser entstehen Ameisensäure und eine amorphe,

zuckerartige Substanz, Methylenitan (BUTLEROW, *A.* 120, 295). Zerfällt beim Erhitzen mit MgO und Wasser auf 130—220° in Holzgeist und Ameisensäure (TOLLENS). Silberoxyd oxydirt es unter Spiegelbildung zu Ameisensäure (HEINTZ, *A.* 138, 322). Die Reduktion erfolgt nach der Gleichung: $C_3H_6O_3 + 3Ag_2O = 3CH_2O_2 + 6Ag$ (TOLLENS). Trioxymethylen absorbirt trockenen Chlorwasserstoff und bildet eine unbeständige ölige Verbindung, aus welcher Wasser Trioxymethylen abscheidet (BUTLEROW). Trioxymethylen zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° in Methylchlorid und Ameisensäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 15, 321). $2C_3H_6O_3 + 3HCl = 3CH_3Cl + 3CH_2O_2$. Ebenso entstehen mit HBr, resp. HJ, Methylbromid, resp. Methyljodid. Liefert mit Aethylamin die Verbindung $(CH_2)_2.N_2(C_2H_5)_2$, mit Diäthylamin die Verbindung $(CH_2)N_2(C_2H_5)_4$ und mit Anilin die Verbindung $(CH_2)_2.N_2(C_6H_5)_2$. Verbindet sich nicht mit Triäthylamin.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$, welche aus Alkohol in Rhomboëdern krystrallisirt, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig und in Aether fast unlöslich ist (BUTLEROW, *A.* 115, 322). $2C_3H_6O_3 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$. Sie sublimirt schon bei 100°; reagirt alkalisch. Beim Kochen des in Alkohol wenig löslichen salzsauren Salzes mit Wasser tritt der Geruch nach Trioxymethylen auf. Beim Kochen von Hexamethylentetramin mit verdünnter H_2SO_4 tritt völlige Spaltung in NH_3 und Formaldehyd ein. Hexamethylentetramin ist nicht unzersetzt flüchtig; sublimirt aber im Vakuum fast unzersetzt. Wird von Natriumamalgam kaum angegriffen. Mit Methyljodid entsteht bei 170—200° $N(CH_3)_4J$ (TOLLENS, *B.* 17, 656). — $C_6H_{12}N_4.HCl$ (bei 100°). Lange, prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (BUTLEROW). — $(C_6H_{12}N_4.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Gelblicher, sehr feiner Niederschlag. Zersetzt sich bei 100° (TOLLENS). — $2C_6H_{12}N_4.3AgNO_3$. Niederschlag; wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich in kochendem Wasser, unter theilweiser Zersetzung und Bildung eines Silberspiegels (PRATESI, *G.* 13, 437).

α-Trioxymethylen $C_3H_6O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem Trioxymethylen mit einer Spur Schwefelsäure, im Rohr, auf 115° (PRATESI, *G.* 14, 140). — *Darstellung.* Man erhitzt nur denjenigen Theil der Röhre, in welchem sich das Trioxymethylen befindet. Hierbei sublimirt das α-Trioxymethylen und wird durch Umsublimiren bei 45° (in Röhren von 15—20 cm Länge) gereinigt. — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Sublimirt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Dampfdichte = 44,9 (H = 1). Riecht wie Trioxymethylen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in Gegenwart von etwas Kali.

Polymeres Trioxymethylen $(C_3H_6O_3)_2$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure (10 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) angesäuertem, Glycerin (3 Vol. Glycerin, 2 Vol. verdünnte H_2SO_4), neben Trioxymethylen u. s. w. (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 311).

Gelbbrauner Syrup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht gährungsfähig. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit Methylenitan (s. oben) (?).

$4C_6H_{12}O_3.3BaO$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_6H_{12}O_6$ mit Baryt.

Methylendimethyläther (Methylal) $C_3H_8O_2 = CH_2(OCH_3)_2$ (MALAGUTI, *A.* 32, 55). — *Darstellung.* 2 Thle. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O destillirt (KANE, *A.* 19, 175). Man rektificirt das Destillat und behandelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von vier BUNSEN'schen Elementen durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H_2O, 1 Thl. H_2SO_4) (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 291). — Siedep.: 42°; spec. Gew. = 0,8551 bei 17°; = 0,8604 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 12). Kritische Temperatur: 223,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck und in gasförmigem Zustande = 440,7; (flüssig = 433,9 Cal) (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 201). Löslich in 3 Vol. Wasser.

Methylendiäthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylenchlorid mit Natriumalkoholat (GREENE, *J.* 1879, 491). Bei der Destillation von Trioxymethylen mit überschüssigem Alkohol und etwas Vitriolöl (PRATESI, *G.* 13, 314). Das Destillat wird mit Wasser gefällt, der gebildete Aether durch $CaCl_2$ abgeschieden und mit Kalilauge, im Rohr, auf 100° erhitzt.

Flüssig. Siedep.: 87—88°; spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (P.). Siedep.: 89° (kor.); spec. Gew. = 0,851 bei 0° (G.). Dampfdichte = 3,52 (gef.). 1 Vol. löst sich bei 18° in 11 Vol. und bei 30° in 15 Vol. Wasser (P.).

Essigsaurer Ameisensäurealdehyd (Methylendiacetat) $C_5H_8O_4 = CH_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus CH_2J_2 und Silberacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111). Aus Essigsäurechlormethylester $C_2H_3O_2.CH_2Cl$ und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 6, 739).

Flüssig. Siedep.: 170°. Zerfällt mit Wasser bei 100° in Essigsäure und Trioxymethylen (BUTLEROW, *A.* 111, 245).

Formaldehydmethylacetat $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus gechlortem Methyläther $CH_3.OCH_2Cl$ und $K.C_2H_3O_2$ (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Siedep.: 117—118°. Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen.

Dithiotrioxymethylen $(C_3H_6S_2O)_2.H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von rohem Trioxymethylen (erhalten durch Elektrolyse von, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuertem, Glycerin) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: 80—82°; Siedep.: 180—185°. Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether.

Schwefelwasserstoff, in eine Lösung von Formaldehyd oder Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag von **Trimethylensulfid** (Trithioformaldehyd) $(CH_2S)_3$. Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, *A.* 100, 306; *Z.* 1870, 314), Rhodankalium oder Allylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus CH_2J_2 und K_2S (HUSEMANN, *A.* 126, 294). Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol (CS_2 oder $CHCl_3$) in quadratischen Prismen von durchdringendem Geruch. Schmelzp.: 216°; Dampfdichte = 5,08 (gef.), entsprechend der Formel $C_3H_6S_3$. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslicher in $CHCl_3$ und CS_2, am löslichsten in Benzol. Die alkoholische Lösung scheidet, auf Zusatz von Salzen, Verbindungen aus. Beim Erhitzen von $C_3H_6S_3$ mit Silbersulfat auf 170° entsteht Trioxymethylen (GIRARD, *J.* 1870, 591). — $C_3H_6S_3.HgCl_2$. In Wasser unlösliche Nadeln. — $3C_3H_6S_3.2PtCl_2$ (GIRARD, *Z.* 1870, 314; HOFMANN, *B.* 2, 152; 3, 584). — $2C_3H_6S_3.PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — $C_3H_6S_3.AgNO_3 + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in rhomboïdalen Blättern. — $C_3H_6S_3.2AgNO_3$. Nadeln.

2. Acetaldehyd (Essigsäurealdehyd) $C_2H_4O = CH_3.CHO$. *Vorkommen.* Im Runkelrübenbranntwein (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 253). Im „Vorlauf" des rektificirten (über Kohle filtrirten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 2, 403; 4, 787; KEKULÉ, *B.* 4, 718). Im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 9, 1921; MABERY, *Am.* 5, 258). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist durch Platinamohr, durch Braunstein und verdünnte H_2SO_4 oder durch Chromsäure (DÖBEREINER, *Gm.* 4, 556, 585, 611; LIEBIG, *A.* 14, 133). Durch Glühen von essigsaurem mit ameisensaurem Calcium (RITTER, *A.* 97, 369). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), und von Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457). Aus Aethylenbromid und Wasser bei 150 bis 160° (CARIUS, *A.* 131, 172). Aus Bromäthylen C_2H_3Br und Quecksilberacetat (SAYTZEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei neben freiem Aldehyd eine Verbindung $C_2H_4O.Hg_2Br_2$ entsteht. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen und CO_2 auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Oxydation von Aluminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 46, 86; KELLER, *A.* 72, 31). Bei der Destillation von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milchsaurem Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der trockenen Destillation des Zuckers (VÖLCKEL, *A.* 87, 303). Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637). $CH : CH + H_2O = CH_3.CHO$; beim Erwärmen von Acetylen mit Wasser und $HgBr_2$ (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1540). Die α-dialkylirten-β-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ spalten bei der trockenen Destillation Aldehyd ab. $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$. — *Darstellung.* Durch Destillation des rektificirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist (80%), 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 133), oder 100 Thln. Alkohol, 150 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut gekühlten Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit $CaCl_2$ vermischt und dann am Rückflusskühler bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trockenen Aether, der nachher mit Ammoniakgas gesättigt wird. Zwei Theile des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Thln. H_2O gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erhitztes Chlorcalciumrohr.

Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 20,8°; spec. Gew. = 0,80092 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 214). Spec. Gew. = 0,79509 bei 10°; = 0,79138 bei 13°; = 0,78761 bei 16° (PERKIN, *Soc.* 45, 475). Molekularbrechungsvermögen = 18,83 (ber. = 18,17) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 275,5 Cal (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 199). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM,

HANDL, *M.* 2, 574. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzkali entsteht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153). Versetzt man Aldehyd, mehrere Tage hindurch und unter Abkühlen mit kleinen Mengen alkoholischen Kalis, so entstehen Metaldehyd, Paraldehyd und wenig Crotonaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 88).

Beim Behandeln mit wässeriger Salpetersäure, in der Kälte, geht Aldehyd in Paraldehyd über und liefert dann viel Glyoxal (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 496).

Natriumamalgam führt wässerigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig Butylenglykol $C_4H_{10}O_2$. Chlor wirkt auf trockenen Aldehyd im Sonnenlichte ein und bildet Acetylchlorid und Aldehydacetylchlorid (WÜRTZ, *A.* 102, 93; *Z.* 1871, 362). Leitet man Chlor in wässerigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrchloral (PINNER, *A.* 179, 21) und Dichloraldehyd (WÜRTZ, VOGT, *Bl.* 17, 402). Chlor erzeugt aus Paraldehyd dieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt PINNER (*A.* 179, 35), neben Butyrchloral und anderen Körpern, ein bei 215—220° siedendes Oel $C_6H_9Cl_3O$, das sich nicht in Wasser löste und beim Behandeln mit Natronlauge eine bei 146—148° siedende Flüssigkeit $C_5H_8Cl_2$ lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu öligem $C_5H_8Cl_2Br_2$, Siedep.: 230—240°. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Aldehyd) wird durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (PINNER, *A.* 179, 67). Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ (GEUTHER, *A.* 105, 321; BEILSTEIN, 113, 110). Ebenso liefert PCl_3Br_2 Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 5, 289). PBr_5 bildet einen unbeständigen bei 135—145° siedenden Körper $C_4H_7BrO_2$, der beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Acetal übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet. $2C_2H_4O + PBr_5 = C_4H_7BrO_2 + PBr_3 + HBr$ (TAWILDAROW, *Ж.* 7, 129; *A.* 176, 17).

Aldehyd verbindet sich mit Ammoniakgas zu Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3$ und mit alkoholischem Ammoniak zu Hydracetamid $C_6H_{12}N_2$. Mit Hydroxylamin liefert Aldehyd Aldoxim C_2H_5NO.

Aldehyd verbindet sich mit zwei Molekülen Essigsäure u. s. w. Es existiren aber auch Anhydride der Verbindungen von Aldehyd mit einem Molekül Säure. Eine einfach-saure Verbindung, z. B. $CH_3.CHO + C_2H_3O.OH = CH_3.CH(OH).OC_2H_3O$, ist offenbar nicht existenzfähig, weil Hydroxyl und der Säurerest an einem Kohlenstoffatom haften. Daher scheidet eine solche Verbindung, im Momente der Entstehung, Wasser aus und bildet ein beständiges Anhydrid. $2CH_3.CH(OH)O.C_2H_3O = [CH_3.CH(OC_2H_3O)_2]O + H_2O$. Diese Ester entstehen bei der Einwirkung von α-Dichloräther auf Salze in der Kälte. $(CH_3.CHCl)_2O + 2C_2H_3O_2.Na = [CH_3.CH(OC_2H_3O)]_2O + 2NaCl$. Die entstehenden Verbindungen sind meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche von Wasser langsam zerlegt werden in Aldehyd und Säure. $[CH_3.CH(C_2H_3O_2)]_2O + H_2O = 2CH_3.CHO + 2C_2H_4O_2$. Die Darstellung gemischter, zweisäuriger Ester aus diesen Anhydriden gelingt nicht. Erhitzt man den Essigester mit Buttersäureanhydrid, so wird blos die Essigsäure verdrängt (GEUTHER, *A.* 226, 223). $[CH_3.CH(OC_2H_3O)]_2O + (C_4H_7O)_2O = [CH_3.CH(OC_4H_7O)]_2O + (C_2H_3O)_2O$.

Aldehyd oder Paraldehyd liefert mit $COCl_2$ Aethylidenchlorid (ECKENROTH, *B.* 18, 518). $C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_4Cl_2 + CO_2$. — Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet bildet CO_2 und Trigensäure (Aethylidenbiuret). — Zinkäthyl und Aldehyd bilden sekundären Butylalkohol.

Durch eine ganze Reihe von Reagenzien geht der Aldehyd Kondensationen ein, unter Bildung neuer Aldehyde. Lässt man auf den Aldehyd wässerige Salzsäure, in der Kälte, einwirken, so entsteht zunächst β-Oxybutyraldehyd $C_4H_8O_2 = 2C_2H_4O$. Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas $ZnCl_2$, sowie beim Erhitzen von Aldehyd mit wässerigen Lösungen alkalisch reagirender Salze (Kaliumformiat, Kaliumacetat, Seignettesalz K_2HPO_4, Natriumacetat, trockene Potasche, aber nicht mit Natriumformiat, trockener Soda oder neutralreagirenden Salzen wie KCl, K_2SO_4). Wendet man hierbei koncentrirtere Lösungen an oder erhitzt stärker, so wandelt sich der p-Oxybutyraldehyd gleich weiter in Crotonaldehyd um. $C_4H_8O_2 = C_4H_6O + H_2O$.

Beim Einleiten von HCl in kalt gehaltenen Aldehyd entsteht zunächst salzsaurer Aldehyd $C_2H_5ClO = CH_3.CHCl.OH$, eine bei 25—30° bei 10 mm siedende Flüssigkeit, welche schon beim Stehen in Wasser und Aethylidenoxychlorid zerfällt (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 220). Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylidenoxychlorid wird der Aldehyd $C_8H_{12}Cl_2O$ erhalten, eine bei 100—105° (bei 40 mm) siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die von Wasser langsam, aber rasch von Kali zersetzt wird und sich beim Aufbewahren sehr bald schwärzt, unter Abscheidung von Wasser (HANRIOT). Bleibt mit HCl gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Crotonaldehyd, Chlorbuttersäurealdehyd und ein Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$. Bei der Destillation im

Dampfstrome bleibt Chlorbuttersäurealdehyd zurück, während Crotonaldehyd und später der Körper $C_{10}H_{18}Cl_2O_3$ übergehen. Letzterer bildet rhombische Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei 98°, löst sich nicht in Wasser (KEKULÉ, *A.* 162, 102). Bleibt ein Gemisch von Aldehyd und wässeriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich β-Oxybuttersäurealdehyd (Aldol) $C_4H_8O_2$ und später das Anhydrid desselben $(C_4H_7O)_2O$ (WÜRTZ). — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet, erzeugt Monochloräther $CH_3.CHCl.O.C_2H_5$.

Erhitzt man Aldehyd mit Zinkspänen auf 100°, so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol $C_4H_8O_2$ und eine bei 220° destillirende Flüssigkeit $C_6H_{10}O_2$, die sich mit Alkalidisulfiten verbindet (RIBAN, *J.* 1872, 433). Aldehyd auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen, C_3H_6 u. s. w. (GREENE, *Am.* 2, 25).

Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 2 Thln. Aldehyd, 25 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirtem Aetzbaryt entsteht das Baryumsalz des **Aldehydgummis** $C_{10}H_{18}O_4$ (TOLLENS, *B.* 17, 660). $5C_2H_4O = C_{10}H_{18}O_4 + H_2O$. Das aus dem Baryumsalz durch H_2SO_4 in Freiheit gesetzte Aldehydgummi bildet einen dicken Syrup, der sich in Wasser und Alkohol löst. Das aus diesem Gummi dargestellte Calciumsalz $Ca(C_{10}H_{17}O_4)_2$ ist ein Syrup, welcher aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether, in Flocken gefällt wird.

Polymere Modifikationen. Spuren fremder Beimengungen ($COCl_2$, $ZnCl_2$, HCl ...) bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niederer Temperatur entsteht meist Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, *A.* 162, 125). Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit PCl_5 Aethylidenchlorid, wie normaler Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE). Auch gegen Salzsäure verhalten sie sich wie dieser. Durch Erhitzen für sich geht der Aldehyd nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

Dialdehyd $(C_2H_4O)_2$. *Bildung.* Bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Aldol $C_4H_8O_2$ oder besser von Paraldol auf 170° (WÜRTZ, *J.* 1883, 953). Man destillirt das Produkt und schüttelt das bei 260—270° Uebergehende mit Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, dann im Vakuum verdunstet und schliefslich destillirt. — Flüssig. Siedep.: 170—175° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0941—1,0953 bei 0°. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_4H_8O_2$. Wird durch Reduktionsmittel in β-Butylenglykol umgewandelt.

Paraldehyd (Elaldehyd) $(C_2H_4O)_3$. Versetzt man Aldehyd mit wenig HCl, $COCl_2$, SO_2, $ZnCl_2$, so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusatz eines Tropfens koncentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter 0° abgekühlt, abfiltrirt, gepresst und destillirt. Paraldehyd entsteht, wenn mit SO_2 (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, *A. Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd einige Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Aethyljodid auf 100° (LIEBEN). — Paraldehyd erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 10° (GEUTHER, CARTMELL), 10,5° (KEKULÉ, ZINCKE), 12° (LIEBEN). Siedep.: 124° (i. D.); spec. Gew. = 0,998 bei 15° (KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.: 123,2—123,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 26). Siedep.: 124,3—124,4° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,8738 bei 124,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Spec. Gew. = 0,99925 bei 15°; = 0,99003 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 479). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,530 (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Die Dampfdichte (gef. = 4,583) entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei 13°; bei 30° trübt sich die Lösung, und bei 100° scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab (K., Z.). Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über; destillirt man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 152). Reiner Paraldehyd bleibt beim Kochen mit Natrium oder koncentrirter Kalilauge unverändert. Beim Erhitzen mit $HgBr_2$ auf 90° wandelt er sich völlig in Aldehyd um (FRANCHIMONT, *R.* 1, 240). Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Acetylchlorid schon in der Kälte. Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 160° entsteht dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd (GEUTHER, *Z.* 1865, 32). Nach KOMNENOS (*A.* 218, 148) erfolgt die Bildung von Aethylidendiacetat erst bei mehrtägigem Erhitzen auf 200—210°. Wässeriges Ammoniak wirkt bei 100° nicht auf Paraldehyd ein (GEUTHER). Mit verdünnter Salpetersäure wird viel Glyoxal $(CHO)_2$ gebildet.

KEKULÉ und ZINCKE (*B.* 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Konstitution: $O\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)O\\CH(CH_3)O\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$. Daraus berechnet BRÜHL (*A.* 203, 44) die theoretische Molekularrefraktion $M_A = 52,77$, welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe übereinstimmt.

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$. *Darstellung.* Man leitet durch Aldehyd einige Blasen HCl oder SO_2 und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird der Paraldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht eine neue Menge Metaldehyd u. s. f. (K., Z.). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von reinem Aldehyd mit Stücken Chlorcalcium.

Nadeln oder tetragonale Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362), die bei 112—115°, ohne zu schmelzen, sublimiren. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. 100 ccm $CHCl_3$ lösen bei 26° 1,034 g und bei Siedehitze 4,235 g; 100 ccm Benzol lösen bei 23° 0,12 g und bei Siedehitze 0,181 g Metaldehyd (HANRIOT, OECONOMIDES, *A. ch.* [5] 25, 227). Dissociirt sich langsam in der Wärme, besonders langsam unter Druck. Dampfdichte (unter Berücksichtigung des in Aldehyd umgewandelten Antheils) = 64 bis 67 (H = 1) (H., OE.). Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120° geht Metaldehyd völlig in Aldehyd über. Ebenso beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure. Sehr beständig. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. FEHLING'sche Lösung, $KMnO_4$ und Chromsäuregemisch sind ohne Wirkung. Chlor, in eine Lösung von Metaldehyd in $CHCl_3$ eingeleitet, erzeugt Chloral. Beim Erhitzen von Metaldehyd im Ammoniakstrome entsteht Aldehydammoniak (H., OE.).

Verbindungen des Aldehyds.

Aldehyd und Alkalidisulfite: Verbindung $C_2H_4O(NH_4.H.SO_3)$. *Bildung.* SO_2 wird in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak geleitet (REDTENBACHER, *A.* 65, 40). — Kleine Nadeln, die sich bei 100° zersetzen und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Sie lösen sich in weniger als 1,5 Thl. Wasser von 16°. Verdunstet man eine mit Ammoniumdisulfit versetzte Aldehydlösung über Schwefelsäure, so hinterbleiben kleine Nadeln einer wasserärmeren Verbindung $C_2H_4O + NH_3.SO_2$ (BUNTE, *A.* 170, 311). PETERSEN (*A.* 102, 324) erhielt denselben Körper beim Behandeln von zerflossenem Aldehydammoniak mit SO_2. Derselbe zersetzt sich nicht bei 100°, lässt sich umkrystallisiren und löst sich erst in etwas mehr als 6 Thln. Wasser von 16°. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen beide Verbindungen in Aldehyd, NH_3 und SO_2. Bei der Destillation von $C_2H_4O + NH_4.HSO_3$ für sich, oder mit Kalk, entsteht Dimethylamin. — $C_2H_4O.NaHSO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln (BUNTE). — $C_2H_4O.KHSO_3$. Undeutliche Krystalle (BUNTE). — $2C_2H_4O.(HSO_3)_2Ba$. Schuppen, in Wasser leicht löslich.

Aldehydammoniak $C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH(OH).NH_2$. *Darstellung.* Trockenes Ammoniakgas wird in eine ätherische Lösung von Aldehyd geleitet (LIEBIG, *A.* 14, 133). — Grofse Rhomboëder, in Wasser leicht löslich, sehr wenig in Aether. Schmelzp.: 70 bis 80°, destillirt unzersetzt bei 100°. Bräunt sich bei Gegenwart von Aldehyd; daher schon an der Luft, indem die Kohlensäure der Luft Aldehyd frei macht (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 282; *B.* 8, 1684). Entwickelt mit Kalilauge, in der Kälte, kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Komponenten zerlegt. Aldehydammoniak zerfällt beim Erhitzen in Oxytetraldin und Oxypentaldin. Es verbindet sich mit H_2S zu Thialdin, mit CS_2 zu Carbothialdin und liefert mit HCN Hydrocyanaldin. Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet, beim Stehen mit CH_3J, Krystalle von $N(CH_3)_3.HJ$ aus (DIEZ, *A.* 90, 301). Lässt man Aldehydammoniak mit Natriumalkoholat und Methyljodid in der Kälte stehen, so entsteht ein krystallisirtes Jodid $C_5H_{14}NOJ$ (Isocholin) (G. MEYER, *B.* 16, 207). Setzt sich mit Chlorameisenester, in der Kälte, um in HCl und Aethylidenurethan $CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$; erwärmt man das Gemenge, so spaltet der Chlorwasserstoff das Aethylidenurethan in Aldehyd und Urethan (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 24, 124; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* 147, 154).

Aethylidenimidsilbernitrat $(C_2H_4.NH)_2.AgNO_3 + {}^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Man mischt 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol und $^1/_2$ Vol. Ammoniak, unter Abkühlung, und fällt mit Silberlösung und Alkohol (LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; 11, 1198). — Darstellung: REYCHLER, *B.* 17, 41. — Monokline Krystalle (aus wässerigem Ammoniak). Krystallisirt (wasserfrei) triklin (MIXTER, *J.* 1877, 432). Giebt beim Kochen mit Wasser einen Silberspiegel. Hält sich im trockenen Zustande fast unverändert am Licht. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Unlöslich in Aether.

$C_2H_4O.NH_2Ag$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (REYCHLER, *B.* 16, 993). — Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von (4 Mol.) Aldehyd-Ammoniak mit (1 Mol.) Ag_2SO_4 krystallisiren die Verbindungen: $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_3. + 3H_2O$ (Tafeln); $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_4 + 6H_2O$ (Prismen) und $Ag_2SO_4(C_2H_4.NH)_3.NH_3 + 3H_2O$ (MIXTER, *J.* 1879, 402).

Hydracetamid $C_6H_{12}N_2 = (CH_3.CH)_3N_2$. *Bildung.* Bleibt Aldehyd, in überschüssigem alkoholischem Ammoniak gelöst, fünf bis sechs Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hinterbleibt beim Verdunsten an der Luft amorphes Hydracet-

amid (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 1; STRECKER, *A. Spl.* 6, 255). $3C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3H_2O$.

Graugelbes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Reagiert neutral, verbindet sich aber mit Säuren. Hydracetamid, mit Wasser oder Säuren gekocht, zerfällt in Ammoniak und Oxytrialdin. — $C_6H_{12}N_2.2HCl$.

Oxytrialdin $C_6H_{11}NO = \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CH \\ CH_3.CH \end{matrix} \!\!>\! N$ oder $(CH_2{:}CH)_2N.(CH_3.CH.OH)$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Hydracetamid mit Wasser oder Säuren (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 5). $C_6H_{12}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$. — Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. Einsäurige Base. — $C_6H_{11}NO.HCl$. — $(C_6H_{11}NO)_2.H_2SO_4$.

Oxytetraldin $C_8H_{13}NO = (CH_2{:}CH)_4.N.OH$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf 90—100° (BABO, *J.* 1857, 387; HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1858, 347). $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$. Hierbei entsteht zugleich Collidin $C_8H_{11}N$. — *Darstellung.* Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf 110—120° erhitzt (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 10). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

Oxypentaldin $C_{10}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak über 100°, neben Oxytetraldin (BABO, *J.* 1857, 388; SCHIFF, *A. Spl.* 6, 14). $5C_2H_4O.NH_3 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$. — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Die Oxyaldine liefern beim Glühen mit Natronkalk Trimethylamin, Pyridin und wahrscheinlich Pikolin (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 19).

Carbothialdin (dithiocarbaminsaures Diäthyliden) $C_5H_{10}N_2S_2 = NH_2.CS.SN.(CH.CH_3)_2$ *Bildung.* Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet, auf Zusatz von CS_2, Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 65, 43). $2C_2H_4O.NH_3 + CS_2 = C_5H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$. Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Aldehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, *A.* 165, 235). Zerfällt beim Kochen mit HCl in Aldehyd, NH_3 und CS_2. Kaliumpermanganat oxydirt zu H_2SO_4, CO_2, HCN und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; eine mit HCl versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber NH_4Cl, Aldehyd und $NH_2.CS.S_2.CS.NH_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1383).

Thialdin $C_6H_{13}NS_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ NH \\ CH_3.CH.S \end{matrix} \!\!>\! CH.CH_3$. *Darstellung.* Durch eine Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak in 12—16 Thln. H_2O, welche man mit 10—15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man vier bis fünf Stunden lang H_2S hindurch (WÖHLER, LIEBIG, *A.* 61, 2). Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung, nach dem Zusatz von 1/3 Vol. Alkohol, an der Luft verdunstet. $3C_2H_4O.NH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$.

Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1856, 518), die bei 43° schmelzen und im Dampfstrome unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Silbernitratlösung in Aldehyd, Ag_2S und $NH_4.NO_3$. Kaliumpermanganatlösung erzeugt H_2SO_4, Essigsäure und äthylidensulfonsaures Kalium $C_2H_4(SO_3K)_2$ (GUARESCHI, *B.* 11, 1384, 1692). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4, im Rohr, auf 100° in NH_3, α-Thialdehyd $(C_2H_4S)_3$ und einen leicht flüchtigen Körper $C_6H_{12}S_2O$ (?), der sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 u. s. w. löst (ERIKSSON, *Bl.* 38, 129). Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: BRUSEWITZ, CATHANDER, *J. pr.* 98, 315. — $C_6H_{13}NS_2.HCl$. Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.). — $C_6H_{13}NS_2.HBr$. Gerade, rhombische Prismen. — $C_6H_{13}NS_2.HJ$. Prismen oder Blätter. — $C_6H_{13}NS_2.HNO_3$. Feine Nadeln (L., W.). — $C_6H_{13}NS_2.H_2SO_4$. Rhombische Krystalle (RAMMELSBERG). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C.). — $C_6H_{13}NS_2.H_3PO_4 + H_2O$. Feine, leicht lösliche Nadeln.

Thialdin mit einer Lösung von Methyljodid in Aether versetzt, scheidet **Krystalle** von $C_6H_{12}(CH_3)N_3S_2.J$ aus, die sich nicht in Aether lösen, aus ihrer wässerigen Lösung aber, durch Kali, unverändert gefällt werden. Silberoxyd zerlegt die Verbindung in AgJ, Ag_2S, Aldehyd, NH_3 und $N(CH_3)_4OH$ (HOFMANN, *A.* 103, 93).

Selenaldin $C_6H_{13}NSe_2$. *Darstellung.* Wie Thialdin (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 61, 11). — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd und Blausäure. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäurenitril $CH_3.CH(OH).CN$ (s. d.). Versetzt man ein Gemisch

gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich, nach einigem Stehen, öliges α-Amidopropionitril $CH_3.CH(NH_2).CN$, aus. Dieses zerfällt bald in NH_3 und nadelförmiges α-Imidopropionitril $C_9H_9N_3$, welches das Hauptprodukt bildet. Nach vier bis fünfwöchentlichem Stehen ist dem Imidopropionitril Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ beigemengt, und Letzteres geht endlich zum Theil in Parahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure mehr Salzsäure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 120). Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, so entstehen Salmiak und Alanin $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$.

Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4 = N\left(CH\left\langle{CH_3 \atop CN}\right.\right)_3$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak, Bläusäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, *A.* 91, 349). $3C_2H_4O.NH_3 + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$. Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus α-Amidopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT). $3C_3H_6N_2 = C_9H_{12}N_4 + 2NH_3$.

Kurze Krystalle. Scheidet sich aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril in grofsen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.: 115° (E., P.). Sublimirt beim langsamen Erhitzen unzersetzt. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in CS_2 (E., P.). Silbernitrat erzeugt, erst beim Kochen, einen Niederschlag von AgCN, zugleich treten NH_3 und Aldehyd auf. Auch Kalilauge scheidet erst beim Erwärmen Aldehyd und NH_3 ab.

Parahydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$. *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen eines, mit HCl bis zur sauren Reaktion versetzten, Gemenges von Aldehydammoniak und Blausäure. Rascher bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle Amidopropionitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 135). $C_3H_6N_2 + C_6H_9N_3 + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl$.

Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 230—232°. Sublimirt beim langsamen Erhitzen ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,01 Thl.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Aceton. Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Base $C_{19}H_{15}N_5$ (?). Beim Verdunsten einer Lösung von Aldehydammoniak und Blausäure (ohne Zusatz von Salzsäure) soll nach H. STRECKER (*A.* 130, 222) eine Base $C_{19}H_{15}N_5$ entstehen. ERLENMEYER und PASSAVANT erhielten, unter diesen Umständen, nur ein Gemenge von Amido- und Imidopropionitril. Die Beschreibung von H. STRECKER's Base passt auf Imidopropionitril.

Aldehydharz. *Darstellung.* Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd und Alkohol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges koncentrirtes alkoholisches Kali hinzu. Nach 24stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch verschwunden ist (CIAMICIAN, *M.* 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpenharze und giebt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$, m- und p-Aethyltoluol C_9H_{12} und Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$; mit koncentrirter Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ erhalten und beim Schmelzen mit Kali: α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 283°), m-Homosalicylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 173°) und wenig m-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$.

Tetrahydroxyäthylidenphosphoniumjodid $C_8H_{20}PO_4J = (C_2H_4O)_4.PH_4.J = (CH_3.CH.OH)_4.PJ$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Aldehyd oder besser von (52 g) Paraldehyd mit (49 g) PH_4J (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 11). Nach zweistündigem Stehen schüttelt man das Produkt mit Aether aus, lässt das in Aether Unlösliche in der Kälte stehen und presst die, nach einigen Tagen ausgeschiedenen, Krystalle ab. Dieselben werden mit etwas kaltem Chloroform gewaschen und aus heifsem Chloroform umkrystallisirt.

Kleine Prismen. Schmilzt bei 64—65°, erstarrt aber wieder nur sehr langsam. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von HJ. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2 und in kaltem Chloroform, etwas löslich in kochendem Chloroform. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Versetzt man das Jodid mit (1 Mol.) Kali, so resultirt ein öliges Gemenge der beiden Verbindungen $(C_2H_5O)_4.P.OH$ und $(C_2H_5O)_3.P[C(OH).CH_3]$. Durch Erhitzen auf 150° lässt sich die letztere Verbindung verflüchtigen, und es hinterbleibt die erstere Verbindung als eine glasige Masse.

Tetrahydroxyäthylidenphosphin $C_8H_{19}PO_4 = (CH_3.CH.OH)_3.P[C(OH).CH_3]$. *Bildung.* Scheidet sich bei längerem Stehen des öligen Gemenges von $C_8H_{21}PO_5$ und $C_8H_{19}PO_4$, über H_2SO_4, krystallinisch aus (GIRARD).

Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Destillirt unter starker Zersetzung und Entwickelung von PH_3. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Abscheidung von Aldehyd, Wasserstoff, PH_3 und PH_3O_2. Mit feuchtem Silberoxyd entstehen Essigsäure und H_3PO_4.

Verbindungen von Aldehyd mit Alkoholen.

Aethylidenoxymethylalkoholat $C_6H_{14}O_3 = [CH_3.CH(OCH_3)]_2O$. *Darstellung.* Man tröpfelt 20 g Aethylidenoxychlorid in eine Lösung von 7 g Natrium in 98 g Holzgeist und destillirt, nach beendeter Reaktion, ab. Das Destillat wird rektificirt und das über 90° Siedende mit koncentrirter Chlorcalciumlösung gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (LAATSCH, *A.* 218, 28). Dem abgeschiedenen Chlornatrium ist eine kleine Menge eines Salzes beigemengt, wahrscheinlich der Tetrakrylsäure $C_4H_6O_2$. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 126—127°; spec. Gew. = 0,953 bei 12,5°. Zersetzt sich beim Aufbewahren langsamer als die Aethylverbindung $C_8H_{18}O_3$.

Aethylidendimethyläther (Dimethylacetal) $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im rohen Holzgeist (5—10 g im Liter) (DANCER, *A.* 132, 240). — *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Holzgeist und Weingeist mit MnO_2 und H_2SO_4 (WÜRTZ). — *Darstellung.* 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holzgeist und $^1/_4$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). — Siedep.: 64,4°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° = 0,8590 bei 14°, = 0,8476 bei 25° (DANCER); = 0,8655 bei 22° (BACHMANN, *A.* 218, 44). Siedep.: 62,7—63,3° bei 751,6 mm; spec. Gew. = 0,8013 bei 62,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 4,092 (R. SCHIFF, *A.* 223, 74).

Aethylidenmethyläthyläther $C_5H_{12}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_2H_5$. Existirt nicht nach RÜBENCAMP (*A.* 225, 267). Der Aethylidenmethyläthyläther (Siedep.: 85°), welchen WÜRTZ (*J.* 1856, 597) durch Destillation eines Gemenges von Holzgeist und Weingeist mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhielt, und BACHMANN (*A.* 218, 52) aus Chloräther $CH_3.CHCl.OC_2H_5$ und Natriummethylat bereitete, lässt sich durch Fraktionniren völlig in Aethylidendimethyläther (Siedep.: 64°) und Acetal (Siedep.: 104°) zerlegen.

Aethylidenoxyäthyläther $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verdünnter H_2SO_4, neben Aldehyd, Essigäther, Aethylformiat und Acetal (RÉNARD, *B.* 8, 132). — Siedep.: 80—90°. Wird durch Chromsäure zu (2 Mol.) Essigsäure oxydirt.

JACOBSEN (*B.* 4, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter 50° siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Monochloräther.

Aethylidenoxyäthylalkoholat $C_8H_{18}O_3 = [CH_3.CH(OC_2H_5)]_2O$. *Darstellung.* Wie die homologe Methylverbindung; man verwendet 20 g $C_4H_8Cl_2O$, die man in die auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Na in 84 g Alkohol eintröpfeln lässt (LAATSCH, *A.* 218, 25). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 153°; spec. Gew. = 0,891 bei 14°. Zerfällt bei vierwöchentlichem Aufbewahren fast völlig in Aldehyd und Diäthylacetal.

Aethylidendiäthyläther (Acetal) $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$. *Vorkommen.* Im, durch Kohle filtrirten, Rohspiritus (GEUTHER, *A.* 126, 63). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Alkohols (DÖBEREINER, *Gm.* 4, 805; LIEBIG, *A.* 5, 25; 14, 156; STAS, *A. ch.* [3] 19, 146). Aus Monochloräther C_4H_9ClO und Natriumalkoholat (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A. ch.* [3] 56, 139). — *Darstellung.* Man destillirt 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln. H_2SO_4 und 2 Thln. H_2O, bis 3 Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird rektificirt, mit $CaCl_2$ behandelt und wieder destillirt, bis der gröfsere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch $CaCl_2$ ab und erhitzt es mit koncentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°, um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und $^1/_2$ Vol. Eisessig werden auf 100° erhitzt (GEUTHER). Eine gröfsere Ausbeute wird erzielt, wenn man einige Tage lang nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch ein, auf — 21° abgekühltes, Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absoluten Alkohols leitet (ENGEL, GIRARD, *J.* 1880, 694).

Flüssig. Siedep.: 104°; spec. Gew. = 0,821 bei 22,4° (STAS, *A.* 64, 322). Siedep.: 103,7—104,3° bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 26). Siedep.: 103,2° bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7364 bei 103,2°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Siedep.: 21° bei 21,79 mm; 28,8° bei 38,66 mm; 29,6° bei 41,02 mm; 37,1° bei 62 mm; 42,6° bei 82,28 mm; 46,2° 98 mm; 50,5° bei 120,82 mm; 102,2° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Kritische Temperatur: 254,4° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a^2 = 3,656 (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Löslich in 18 Vol. Wasser bei 25°. In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorcalcium

scheidet es aus der alkoholischen Lösung erst auf Zusatz von Wasser ab. Reducirt nicht Silberlösung. CrO_3 oxydirt zu Essigsäure. Liefert mit PCl_5 Aethylchlorid und Monochloräther C_4H_9ClO. Chlor bildet sofort Dichloracetal.

Acetal giebt mit Kalilauge und Jodlösung kein Jodoform; schüttelt man aber Acetal mit einigen Tropfen Salzsäure, so tritt Spaltung in Aldehyd und Alkohol ein, und die Flüssigkeit liefert nun mit Normal-Natronlauge und Normal-Jodlösung Jodoform (Reaktion auf Acetal) (GRODZKI, *B.* 16, 512).

Monochloracetale $C_6H_{13}ClO_2$. 1. Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). Aus Dichloräther $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (LIEBEN, *A.* 146, 193) oder durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 6, 1202). Aus (symmetrischem?) Dichloräthylen $C_2H_2Cl_2$ und alkoholischem Natriumalkoholat bei 40—50° (KLIEN, *J.* 1876, 336). Beim Erwärmen von Chloracetaldehyd mit Alkohol (NATTERER, *M.* 5, 497). — *Darstellung.* Aus Dichloräther und Natriumalkoholat (NATTERER, *M.* 3, 444). — Flüssig. Siedep.: 156,8°; spec. Gew. = 1,0418 bei 0°, = 1,026 bei 15° (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver in C_2H_5Cl und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 140—150° in Aethylglykolacetal $C_2H_3(OC_2H_5)_3$ über. Natrium erzeugt Vinyläthyläther, wahrscheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, *A.* 192, 106). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 4—5 Vol. H_2O) in HCl, Chloraldehyd und das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (S. 296) des Dichloräthers (FRANK, *A.* 206, 342). Mit Chlorkalk entstehen Di- und Trichloracetal, $CHCl_3$ und gechlorter Acetaldehyd (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 107). Beim Erhitzen mit Essigsäure oder Oxalsäure entstehen Chloraldehyd und Essigsäure-, resp. Oxalsäureester. Liefert beim Erwärmen mit HCl Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$.

2. Isochloracetal $C_2H_5O.CH(CH_3).O.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ und trockenem Natriumalkoholat (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 223). — Flüssig. Siedep.: 146°. Unlöslich in Wasser. Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt.

Dichloracetal $C_6H_{12}Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114) oder auf Acetal (PINNER, *B.* 5, 148). Aus Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (JACOBSEN, *B.* 4, 217). — *Darstellung.* Man mischt 2 Thle. absoluten Alkohol mit 2 Thln. H_2O, 3 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. Braunstein, destillirt $^2/_3$ ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlichte, Chlor in das Destillat ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3—4 Vol. H_2O und fraktionnirt. Daneben entstehen Mono- und Trichloracetal (KREY, *J.* 1876, 474).

Siedep.: 183—184° (PINNER, *A.* 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14° (LIEBEN). PCl_5 erzeugt Trichloräther $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ (KREY). Zinkäthyl wirkt auf Dichloracetal nach der Gleichung: $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_6Cl + ZnCl_2 + 2ZnO$ (PATERNÒ, *A.* 150, 134). Natriumalkoholat erzeugt Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$ (PINNER, *B.* 5, 151). Giebt beim Destilliren mit 4—6 Vol. konc. H_2SO_4 Dichloraldehyd (PATERNÒ, *A.* 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim Erhitzen mit $1^1/_2$ Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper $C_6H_5Cl_5O_3$, der bei 129° schmilzt (GRABOWSKY, *B.* 6, 1071). Nach PINNER (*A.* 179, 34) wird Dichloracetal durch konc. H_2SO_4 total zerstört und giebt mit koncentrirter Salpetersäure nur Essigsäure, nicht Dichloressigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Konstitution hinweisen. Wahrscheinlich liegt hier ein Isomeriefall vor.

Trichloracetale $C_6H_{11}Cl_3O_2$. 1. Verbindung $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kaffeïnähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY, *J.* 1876, 475) und siedet nicht unzersetzt bei 230°. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren (PATERNÒ, *A.* 150, 255). Giebt mit Schwefelsäure erhitzt Chloral (?).

2. Verbindung $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75%); beim Behandeln von Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ mit Chlor bei 80° (BYASSON, *Bl.* 32, 304). — Flüssig. Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 l Wasser löst kaum 5 g. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin . . . Beim Erhitzen für sich oder mit koncentrirter Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken kaum ein.

Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloracetal, welches WÜRTZ und FRAPOLLI (*J.* 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$

mit Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beobachteten PATERNÒ, PISATI (*J.* 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das spec. Gew. = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°. Wird selbst bei 150° nicht von gasförmiger Salzsäure angegriffen (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 602).

Pentachloracetal $C_6H_9Cl_5O_2 = CCl_3.CH(OC_2H_5).OC_2H_3Cl_2$ hat FRIEDEL (*B.* 8, 642) in den Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186—189° siedende Flüssigkeit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel $C_6H_8Cl_4O_2 = CCl_2:C(OC_2H_5).OC_2H_3Cl_2$ (Siedep.: 153—159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloracetal Chloral ab.

Monobromacetal $C_6H_{13}BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Acetal und Brom (PINNER, *B.* 5, 149). Aus Dibromäther $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ und Natriumalkoholat (WISLICENUS, *A.* 192, 112). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160—180° entsteht Glykolacetal $CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$, und mit koncentrirter Natriumalkoholatlösung bei 160° Aethylglykolacetal $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$.

Dithioacetal (Aethylmercaptal) $C_6H_{14}S_2 = CH_3.CH(S.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Mercaptan (BAUMANN, *B.* 18, 885). — Flüssig. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Aldehydäthylchlorid $C_2H_4O.C_2H_5Cl = CH_3.CHCl.OC_2H_5$ s. Aether S. 295.

Aethylidenoxypropylalkoholat $C_{10}H_{22}O_3 = [CH_3.CH(OC_3H_7)]_2O$. *Darstellung.* Aus Aethylidenoxychlorid, Natrium und Propylalkohol (LAATSCH, *A.* 218, 29). — Flüssig. Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,895 bei 14°. Zerfällt schon nach drei Tagen völlig in Aldehyd und Dipropylacetal.

Aethylidenmethylpropyläther $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_3H_7$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethyläthyläther oder von Aethylidendimethyläther mit Propylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 46).

Flüssig. Siedep.: 103—105°.

Aethylidenäthylpropyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethyläthyläther oder von Acetal mit Propylalkohol (BACHMANN). — Siedep.: 124—126°.

Aethylidendipropyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_3H_7)_2$. *Darstellung.* Man leitet anhaltend PH_3 durch ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. Propylalkohol (GIRARD, *J.* 1880, 695). — Flüssig. Siedep.: 146—148°; spec. Gew. = 0,825 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von siedenden, kaustischen Alkalien nicht verändert. Löslich in koncentrirter Salzsäure. Wird von konc. H_2SO_4 verkohlt.

Aethylidenoxyisobutylalkoholat $C_{12}H_{26}O_3 = [CH_3.CH(OC_4H_9)]_2O$. *Darstellung.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isobutylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30).

Flüssig. Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,879 bei 11°.

Aethylidenmethylisobutyläther $C_7H_{16}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_4H_9$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isobutylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). — Siedep.: 125—127°.

Aethylidendiisobutyläther $C_{10}H_{22}O_2 = CH_3.CH(OC_4H_9)_2$. *Darstellung.* Aus Aldehyd, Isobutylalkohol und PH_3 (GIRARD). — Siedep.: 168—170°; spec. Gew. = 0,816 bei 22°.

Aethylidenoxyisoamylalkoholat $C_{14}H_{30}O_3 = [CH_3.CH(OC_5H_{11})]_2O$. *Darstellung.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isoamylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30).

Flüssig. Siedep.: 226—227; spec. Gew. = 0,874 bei 11°.

Aethylidenmethylisoamyläther $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_5H_{11}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isoamylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). — Siedep.: 141—144°.

Aethylidenäthylisoamyläther $C_9H_{20}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_5H_{11}$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Acetal mit Isoamylalkohol (BACHMANN). — Siedep.: 165—167°.

Aethylidendiisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* 1 Vol. Aldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit SO_2 gesättigt und dann mit 1 Vol. Eisessig auf 80° erwärmt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). — Siedep.: 210,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15°.

Aethylenäthylidenoxyd $C_4H_8O_2 = CH_3.CH\langle{}^{O.CH_2}_{O.CH_2}$. *Bildung.* Aus Aldehyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *A.* 120, 328).

Flüssig. Siedep.: 82,5° bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,002 bei 0°. Löslich in $1\frac{1}{2}$ Vol.

Wasser, daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Wird von Kali nicht angegriffen. Giebt mit Essigsäure Glykoldiacetat.

Aethylidenpropylenäther $C_5H_{10}O_2 = CH_3.CH\langle{}^{O.CH.CH_3}_{O.\dot{C}H_2}$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Propylenglykol bei 160° (GRAMONT, *Bl.* 41, 361).

Flüssig. Siedep.: 93°. Liefert beim Verseifen durch Wasser Aldehyd und Propylenglykol.

Acetoglyceral $C_5H_{10}O_3 = C_3H_5(OH)O_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aldehyd und Glycerin werden 30 Stunden lang auf 170—180° erhitzt (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 126). — Siedep.: 184—188°; spec. Gew. = 1,081 bei 0°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Wasser ziemlich leicht gespalten.

Verbindungen von Aldehyd mit Säuren.

Aethylidenoxychlorid (s-Dichloräther) $C_4H_8Cl_2O = (CH_3.CHCl)_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aldehyd (LIEBEN, *A.* 106, 336; 178, 43). $2C_2H_4O + 2HCl = C_4H_8Cl_2O + H_2O$. — *Darstellung.* Man leitet in gut gekühlten, reinen Aldehyd trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung, hebt die gebildete leichtere Oelschicht sofort ab, erwärmt sie einige Zeit, um den gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen, trocknet sie dann über $CaCl_2$ und destillirt (LAATSCH, *A.* 218, 16). — Flüssig. Siedep.: 116 bis 117°; spec. Gew. = 1,1376 bei 12° (LIEBEN). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in HCl und Aldehyd. Hält sich, bei völliger Abwesenheit von H_2O und HCl, einige Monate lang unzersetzt. Liefert mit Alkohol sofort Monochloräther $C_2H_5O.C_2H_4Cl$. Mit trockenem Natriumalkoholat werden Acetal und Isochloracetal $C_2H_4Cl.O.C_2H_4.OC_2H_5$ (s. S. 754) gebildet. Wendet man ein Natriumalkoholat mit überschüssigem Alkohol an, so erhält man, neben dem Acetal, eine Anhydridverbindung des Acetals (S. 754). I. $2(CH_3.CHCl)_2O + 4CH_3.ONa = 2CH_3.CH(OCH_3)_2 + 4NaCl + 2CH_3.CHO$. — II. $(CH_3.CHCl)_2O + 2CH_3.ONa = [CH_3.CH(OCH_3)]_2O + 2NaCl$. Liefert bei der Einwirkung von Salzen sehr leicht Ester, z. B. mit Natriumacetat den Ester $(CH_3.CH.OC_2H_3O)_2O$ u. s. w. Zinkäthyl und Aethylidenoxychlorid bilden sekundären Butyläther $(C_4H_9)_2O$. Mit Brom entstehen bei 100—200° Tetrabrom- $C_4H_6Br_4O$ und Oktobromäther $C_4H_2Br_8O$, neben krystallisirtem $C_2H_2Br_4$ und Perbromäther $C_4Br_{10}O$ (?). Aehnlich wirkt Jod.

Aldehydsalpeteräther (Acetoäthylnitrat) $C_2H_4O.2(C_2H_5.NO_3)$. *Bildung.* Durch trockene Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kalium (NADLER, *A.* 116, 173). — Gewürzhaft riechende, süfs schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84—86°; spec. Gew. = 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser nicht mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Aetzkali in Aldehyd und Salpeter.

Aethylidenoxyformiat $C_6H_{10}O_5 = [CH_3.CH(O.CHO)]_2O$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und Bleiformiat (GEUTHER, *A.* 226, 226). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175—185°. Spec. Gew. = 1,134 bei 21°. Zerfällt beim Erhitzen auf 158° allmählich in CO, Ameisensäure und Aldehyd.

Aethylidenoxyacetat $C_8H_{14}O_5 = [CH_3.CH(O.C_2H_3O)]_2O$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und wasserfreiem Natriumacetat (GEUTHER, *A.* 226, 223). Man lässt acht Tage in der Kälte stehen und zieht dann mit absolutem Aether aus.

Flüssig. Siedep.: 191—193°. Spec. Gew. = 1,071 bei 16°; 1,067 bei 20°. Wird von kaltem Wasser langsam, von heifsem rasch zerlegt in Aldehyd und Essigsäure. Setzt sich beim Erhitzen mit Buttersäureanhydrid auf 180° um in Aethylidenoxybutyrat und Essigsäureanhydrid.

Aethylidendiacetat $C_6H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Man erhitzt Aldehyd und Essigsäureanhydrid auf 180° (GEUTHER, *A.* 106, 249). Entsteht auch aus Aldehydacetylchlorid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, *B.* 9, 304; vgl. RÜBENCAMP, *A.* 225, 275). Beim Erhitzen von Aldehyd mit Acetylchlorid auf 100° (FRANCHIMONT, *R.* 1, 248). — Flüssig, siedet bei 168,8° (kor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in Aldehyd und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

Aldehydacetylchlorid (α-Chloräthylacetat) $C_2H_4O.C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.CHCl.CH_3$. Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Acetylchlorid (SIMPSON, *A.* 109, 156); daneben entsteht etwas Aethylidendiacetat. Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ (*A.* 102, 94) bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 121,5° bei 746 mm; spec. Gew. = 1,114 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 1, 246). Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. Wird durch Kali in Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, bei 120° ein und erzeugt Essigsäure-Trichloräthylester $C_2H_3O_2.CHCl.CHCl_2$, eine nicht unzersetzt bei 250—280° siedende Flüssigkeit, die, beim Kochen mit Wasser, Essigsäure abscheidet (KESSEL, *B.* 10, 1999). Brom in, auf 100—103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid getröpfelt, bildet Bromessigsäure-Bromäthylester.

Aldehydacetylbromid (α-Bromäthylacetat) $C_4H_7BrO_2 = CH_3.CHBr.O.C_2H_3O$. Sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 135—145° nicht ohne Zersetzung siedet (TAWILDAROW, *A.* 176, 21).

Bromderivate des Aldehydacetylbromids.

Bromäthylbromacetat $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 100—103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid (KESSEL, *B.* 10, 1999). — Siedep.: 130—135° bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem absolutem Alkohol in Bromessigester, Aethylbromid, Acetal und Crotonaldehyd (KESSEL, *B.* 11, 1916).

Dibromäthylbromacetat $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Aus Bromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, *B.* 11, 1920). — Stark rauchendes Oel. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol unter Abscheidung eines Aldehyds. Nicht unzersetzt destillirbar.

Tribromäthylbromacetat $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$ (?). *Bildung.* Aus Bromäthylbromacetat und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSEL). — Eigenschaften und Verhalten wie beim Dibromäthylbromacetat.

Tetrabromäthylbromacetat $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr_2$ (?). *Bildung.* Aus Tribromäthylbromacetat und Brom, im Rohr, bei 170° (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch absoluten Alkohol, wobei C_2H_5Br, Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber kein aldehydartiger Körper auftreten.

Pentabromäthylbromacetat $C_4H_2Br_6O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus Tetrabromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 195—198°.

Aethylidenoxypropionat $C_{10}H_{18}O_5 = [CH_3.CH(O.C_3H_5O)]_2O$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumpropionat (GEUTHER, *A.* 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 210—215°. Spec. Gew. = 1,027 bei 26°.

α-Chloräthylpropionat (Aethylidenpropiochlorhydrin) $C_5H_9ClO_2 = C_3H_5O.OCH_2Cl.CH_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Propionylchlorid bei 120° (RÜBENCAMP, *A.* 225, 276). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 135°. Spec. Gew. = 1,071 bei 15°.

Aethylidendipropionat $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_3H_5O)_2$. *Bildung.* Aus α-Chloräthylpropionat und Silberpropionat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 277). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192,2° (kor.). Spec. Gew. = 1,020 bei 15°. Brechungsexponent = 1,407.

Aethylidenacetopropionat $C_7H_{12}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_3H_5O$. *Bildung.* Aus α-Chloräthylacetat und Silberpropionat oder aus α-Chloräthylpropionat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 281). — Flüssig. Siedep.: 178,7°; spec. Gew. = 1,046 bei 15°. Brechungsexponent = 1,402.

α-Chloräthylbutyrat $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_7O_2.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Butyrylchlorid (RÜBENCAMP, *A.* 225, 278). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 149°. Spec. Gew. = 1,038 bei 15°.

Aethylidenoxybutyrat $C_{12}H_{22}O_5 = [CH_3.CH(O.C_4H_7O)]_2O$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumbutyrat (GEUTHER, *A.* 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 235 bis 240°; spec. Gew. = 0,994 bei 20°. Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Wird von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht verändert.

Aethylidendibutyrat $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3.CH(OC_4H_7O)_2$. *Bildung.* Aus α-Chloräthylbutyrat und Silberbutyrat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 215,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,9855 bei 15°. Brechungsexponent = 1,411.

Aethylidenacetobutyrat $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_4H_7O$. *Bildung.* Aus α-Chloräthylacetat und Silberbutyrat oder aus α-Chloräthylbutyrat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 284). — Flüssig. Siedep.: 192,6° (kor.). Spec. Gew. = 1,0145 bei 15°. Brechungsexponent = 1,4065.

α-Chloräthylisovalerianat $C_7H_{13}ClO_2 = C_5H_9O_2.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Isovalerylchlorid (RÜBENCAMP, *A.* 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 162°. Spec. Gew. = 0,997 bei 15°.

Aethylidendiisovalerianat $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3.CH(OC_5H_9O)_2$. *Bildung.* α-Chloräthylisovalerianat und Silberisovalerianat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 280). — Flüssig. Siedep.: 225° (kor.). Spec. Gew. = 0,947 bei 15°. Brechungsexponent = 1,414.

Aethylidenacetoisovalerianat $C_9H_{16}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_3O).OC_5H_9O$. *Bildung.* Aus α-Chloräthylacetat und isovaleriansaurem Silber oder aus α-Chloräthylisovalerianat und Silberacetat (RÜBENCAMP, *A.* 225, 285). — Flüssig. Siedep.: 194—199°. Spec. Gew.

= 0,991 bei 15°. Brechungsexponent = 1,408. Zerfällt bei anhaltendem Kochen und vollständig beim Erhitzen, im Rohr, auf 220° in Aethylidendiacetat und Aethylidendiisovalerianat.

Aethylidenoxysuccinat $C_8H_{12}O_5 = \begin{matrix} CH_3.CH-CO_2.CH_2 \\ \rangle O \\ CH_3.CH-CO_2.CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumsuccinat (GEUTHER, *A.* 226, 228). — Zähflüssig. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Soda.

Substitutionsprodukte des Aldehyds.

1. **Chloracetaldehyd** $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O = CH_2Cl.CHO + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus Dichloräther und koncentrirter Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 4, 216). Chloraethylen C_2H_3Cl, wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Gemisch von HClO und HgO geleitet (GLINSKY, *Z.* 1867, 678). Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der Verbindung $C_2H_3ClO + Hg_2Cl_2$ aus, die bei 96° schmelzen (GLINSKY, *Z.* 1868, 617). Durch H_2S oder Destillation mit HCl gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1870, 647). Beim Erhitzen von Chloracetal mit Essigsäure, Oxalsäure oder verdünnter H_2SO_4 (NATTERER, *M.* 3, 446). — *Darstellung.* Man erhitzt im Paraffinbade, in einem mit CO_2 gefüllten Kolben, ein Gemenge von 1000 g Chloracetal und 590 g entwässerter (roher) Oxalsäure. Die entweichenden Gase lässt man durch einen aufrechtstehenden, stets mit kochendem Wasser gefüllten Kühler streichen und dann durch einen abwärts gekehrten, kalt gehaltenen Kühler. Das Gemisch wird zwei Stunden lang auf 100° und zuletzt bis auf 150° erhitzt. Das Destillat rektificirt man zweimal, kühlt das bei 87—91° Ueberdestillirte durch Kochsalz und Schnee ab und setzt allmählich das halbe Volum H_2SO_4 zu. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle des Polychloraldehydes werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und für sich destillirt. Es destillirt wasserfreier Chloraldehyd über, der sich rasch polymerisirt, was man auf einige Tage hinaus verhindern kann, wenn man die Dämpfe des Chloraldehydes über entwässerten und auf 90° erwärmten Kupfervitriol leitet. Oder: man schüttelt das Destillat (Siedep.: 87—91°) mit einer Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,37), saugt die nach einiger Zeit gefällte Doppelverbindung ab und erhitzt 40 g des durch 24stündiges Stehen im Vakuum entwässerten Doppelsalzes mit 42 g $K_2S_2O_7$ (NATTERER).

Das Hydrat des Chloraldehyds krystallisirt (aus Wasser) in monoklinen Tafeln. Verflüssigt sich zwischen 43° und 50°. Siedet konstant bei 85,5° (kor.), doch besteht der Dampf (Dichte = 1,98) aus Chloraldehyd und Wasser. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht schwach obstartig; die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Die wässerige Lösung erzeugt auf der Haut gelbe Flecke; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Hitze, unter Spiegelbildung. Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber von konc. HNO_3 leicht in Chloressigsäure übergeführt. Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung $CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_3O$. Liefert mit KCy ein Oel $C_2H_3ClO.C_2H_3(CN)O$, das durch HCl in Essigsäure und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, *Z.* 1870, 513; *B.* 6, 1256). Geht beim Erhitzen für sich oder mit etwas H_2SO_4 in $\alpha\gamma$-Dichlorcrotonaldehyd $C_4H_4Cl_2O$ über. Den wasserfreien Chloraldehyd erhält man durch Ueberleiten der Dämpfe des Hydrates über, auf 100° erhitztes, $CaCl_2$. Er ist eine äufserst scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85—85,5° (kor.). Verbindet sich mit Wasser, unter starker Erwärmung, zum Hydrat. Verbindet sich leicht mit Alkohol; leitet man HCl in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol, so entsteht Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$. Wandelt sich schneller oder langsamer (je nachdem Spuren von HCl vorhanden sind?) in eine polymere, amorphe Modifikation um, die schwach nach Chloraldehyd riecht und sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether oder $CHCl_3$ löst. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieselbe, ohne zu schmelzen und beim Erhitzen auf 200° geht sie wieder in gewöhnlichen Chloraldehyd über.

$C_2H_3ClO.NaHSO_3 + 2H_2O$. Sechsseitige Tafeln (bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung). Wird im Vakuum wasserfrei. Krystallisirt aus Alkohol mit $\frac{1}{2}H_2O$ als ein Pulver (NATTERER; vgl. GLINSKY, *Z.* 1870, 649). Liefert beim Kochen mit Soda keinen Chloraldehyd, sondern ein nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Gummi. — $C_2H_3ClO.Hg_2Cl_2$ s. oben.

Polymerer, krystallisirter Chloraldehyd $(C_2H_3ClO)_3 = CH_2Cl.CH\langle\begin{matrix} O.CH(CH_2Cl) \\ O.CH(CH_2Cl) \end{matrix}\rangle O$ (?) (vgl. oben). *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von $\frac{1}{2}$ Vol. Vitriolöl in, durch Eis und Kochsalz gekühlten, rohen Chloraldehyd (NATTERER). Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Eiswasser und hierauf mit kleinen Mengen kalten Alkohols gewaschen und aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 87—87,5 (kor.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und in heifsem Alkohol. Siedep.: 140°

bei 10 mm. Dampfdichte = 8,25 (ber. = 8,31) (NATTERER, *M.* 6, 521). Sehr beständig. Wird von Eisen und Essigsäure nicht angegriffen; auch nicht von Silberacetat bei 100° oder von alkoholischem Ammoniak bei 100°. Natriumalkoholat wirkt bei 100° langsam ein. Geht bei der Destillation in gewöhnlichen Chloraldehyd über.

Chloraldehydalkoholat $C_4H_9ClO_2$ = $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von ωα-Dichloräther (s. S. 296) mit dem siebenfachen Vol. Wasser auf 115—120° (ABELJANZ, *A.* 164, 217). — Siedet bei 93—95° (95—96°, JACOBSEN, *B.* 4, 216), geht aber durch wiederholte Destillation in das Kondensationsprodukt $C_8H_{16}Cl_2O_3$ (Siedep.: 163—165°) über, welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten wird (siehe S. 296). Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chloraldehydalkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

Gechlortes Methyläthylacetal $C_5H_{11}ClO_2$ = $CH_2Cl.CH(OCH_3).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus ωα-Dichloräther und Natriummethylat (LIEBEN, *A.* 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,056 bei 13,5°.

Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ siehe S. 754.

Chloraldehydessigester $C_6H_{11}ClO_3$ = $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dichloräther und Silberacetat (BAUER, *A.* 134, 176). — Siedep.: 170°.

Dichloräthylacetat $C_4H_6Cl_2O_2$ = $C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$. *Darstellung.* Durch Uebergießen von Chloraldehydhydrat mit Acetylchlorid (NATTERER, *M.* 3, 453). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 160—165°. Unlöslich in Wasser.

Chloraldehydacetylchlorid (Dichloräthylacetat) $C_4H_6Cl_2O_2$ = $C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$ (?). *Bildung.* Durch Reduktion von Chloralacetylchlorid mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, *B.* 9, 1611). — Flüssig. Siedep.: 146—148°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl, Essigsäure und braune Flocken.

2. **Dichloracetaldehyd** $C_2H_2Cl_2O$ = $CHCl_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure (PATERNÒ, *Z.* 1868, 667). Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Methyldichlorvinyläther $CH_3O.CH:CCl_2$ mit 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (DENARO, *G.* 14, 119). — *Darstellung.* Ein Volum Dichloracetal wird mit 2 Vol. Vitriolöl, das vorher mit 2 Vol. Wasser verdünnt ist, aus dem Oelbade bei 140—145° destillirt (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 34, 29).

Flüssig. Siedep.: 88—90°. Bei Gegenwart von etwas Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, die, auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft, rauchende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über. PCl_5 erzeugt Acetylentetrachlorid $CHCl_2.CHCl_2$. Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit PCl_5 den Körper $C_4H_4Cl_6O$ = $2C_2H_2Cl_2O + PCl_5 - POCl_3$. Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alkoholisches Kali in die Verbindung $C_4H_2Cl_4O$ (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid $C_4H_2Cl_4Br_4O$ (Schmelzp.: 60°) (PATERNÒ, *Z.* 1869, 393).

Hydrat $C_2H_2Cl_2O + H_2O$. Wurde als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Butyrchloral, durch Einleiten von Chlor in Paraldehyd (FRIEDRICH, *A.* 206, 251). — Monokline (?) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 43° (FR.); 56—57° (DENARO, *G.* 14, 120). Siedep.: 118—121° (D.). Leicht löslich in Wasser und Aether, löslich in CS_2. Wird von HNO_3 zu Dichloressigsäure oxydirt. Mit Vitriolöl entsteht Dichloraldehyd, der aber sehr bald in eine amorphe, paraffinähnliche Masse übergeht, die nicht bei 200° schmilzt, unlöslich in Wasser ist, sich etwas in Aether und wenig in heißem Alkohol löst.

Paradichloraldehyd $(C_2H_2Cl_2O)_n$ bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd mit koncentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Dichloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure in der Kälte stehen bleibt. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, *B.* 8, 87; vgl. KREY, *J.* 1876, 475).

Hexagonale Pyramiden. Schmelzp.: 129—130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210—220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung in Diesen erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240—245°, oder mit koncentrirter H_2SO_4 auf 120—130°. Leicht löslich in heißem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

3. **Trichloracetaldehyd** (Chloral) $CCl_3.CHO$. *Bildung.* Beim anhaltenden Chloriren von absolutem Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189). Bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Braunstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101). Beim Chloriren von wässerigem Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf 150° (PATERNÒ,

A. 150, 256). Aus Tetrachloräther $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ durch Destilliren mit koncentrirter H_2SO_4 oder Erhitzen mit Wasser auf 100° im Rohr (WÜRTZ, VOGT). — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen. Das erhaltene Chloralalkoholat $C_2HCl_3O.C_2H_6O$ (PERSONNE, *Z.* 1870, 172 und 351) wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und über $CaCO_3$ rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das aus CS_2 (Ligroïn, $CHCl_3$, Terpentinöl, FLÜCKIGER, *Z.* 1870, 432) umkrystallisirt wird. — Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloralbereitung Chloräthyliden $CH_3.CHCl_2$, Aethylenchlorid $CH_2Cl.CH_2Cl$ und gechlortes Aethylenchlorid $C_2H_3Cl_3$ (Siedep.: 115°) (KRÄMER, *B.* 3, 257), welche sich in den Vorlagen kondensiren. In Gegenwart von Eisenchlorid erfolgt die Chlorirung des Alkohols schneller, und ist die Ausbeute an Chloral gröfser als beim Operiren mit Chlor allein (PAGE, *A.* 225, 209).

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydirende Wirkung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich, im Momente des Freiwerdens, mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlorirt. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in C_2H_5Cl und Chloralalkoholat (LIEBEN, *B.* 3, 910). — I. $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl$. — II. $CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$. — III. $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 6Cl = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + 3HCl$. — IV. $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl + CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$. — Nach WÜRTZ und VOGT bildet der Aldehyd mit Alkohol und HCl zunächst Monochloräther. $CH_3.CHO + HCl + C_2H_5.OH = CH_3.CHCl(OC_2H_5) + H_2O$. Dieser geht durch Chloriren in Tetrachloräther über $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$, welcher durch Alkohol in Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und C_2H_5Cl zerfällt. Vgl. JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601.

Quantitative Bestimmung des Chlorals. Etwa 5 g Chloralhydrat werden in Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g NaOH im Liter) zugegeben und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titrirt (165,5 g Chloralhydrat neutralisiren 1000 ccm Normalnatron: $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3 + H_2O$). Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit $CaCO_3$ geschüttelt (V. MEYER, HAFFTER, *B.* 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei 97,7° (kor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,54175 bei 0° (PASSAVANT, *Soc.* 39, 55; vgl. THORPE, *Soc.* 37, 191); = 1,52813 bei 9,4°. (Ausdehnungskoëfficient: PASSAVANT; THORPE). Siedep.: 96—97° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,5121 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). — Leicht löslich in Wasser.

Koncentrirte wässerige Alkalien spalten das Chloral, schon in der Kälte, in Chloroform und ameisensaures Alkali. Alkoholisches Kali bildet $CHCl_3$ und Ameisensäureester (KEKULÉ, *A.* 119, 188) (Darstellung von reinem Chloroform). Durch Zink und Salzsäure wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113). Beim Erwärmen einer wässerigen Chlorallösung mit fein zertheiltem Zink oder Eisenpulver entsteht Sumpfgas, neben CH_3Cl und CH_2Cl_2 (COTTON, *Bl.* 42, 622). Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure. Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spiegelbildung reducirt (STÄDELER, *A.* 106, 253). Chlor ist, selbst an der Sonne, ohne Wirkung auf Chloral. Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entstehen $CCl_3.COBr$, CCl_3Br, CO und HBr (OGLIALORO, *B.* 7, 1461). PCl_5 erzeugt Pentachloräthan C_2HCl_5; PCl_3Br_2 bildet $C_2HCl_3Br_2$. P_2S_5 entzieht dem Chloral Wasser und hinterlässt Trichloräthylen C_2HCl_3. Rauchende Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chloralid. Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jod und Chloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf 100° entstehen CO_2, $CHCl_3$, JCl_3 und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473). Chloral verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Zinkmethyl; behandelt man das Produkt mit Wasser, so entsteht Trichlorisopropylalkohol. Bei Anwendung überschüssigen Zinkmethyls erhält man Dimethylisopropylcarbinol. Aus Chloral, Zinkäthyl (und Wasser) entsteht Trichloräthylalkohol. Chloral verbindet sich, wie Aldehyd, mit NH_3, HCN, Schwefelsäure, Säureamiden u. s. w.; mit Hydroxylamin entsteht Chlorglyoxim $C_2H_3ClN_2O_2$. Chloral liefert mit Blausäure die Verbindungen $C_2HCl_3O.CNH$ und $3C_2HCl_3O.CNH$ (s. Milchsäurenitril). Chloral-Acetylcyanid s. Nitril der Trichlormilchsäure. Verhalten (Verbrennung) des Chlorals durch HgO, $KMnO_4$, CrO_3: COTTON, *Bl.* 43, 421.

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Diese Umwandlung wird besonders durch Schwefelsäure bewirkt. Entfernt man diese, durch Schütteln des Chlorals mit 1% Barythydrat und destillirt, so bleibt das Chloral jahrelang flüssig (BYASSON, *J.* 1880, 696). Spuren von Salzsäure bewirken, selbst nach zehn Monaten, nur eine geringe Trübung. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe

verhält sich gegen Alkalien und koncentrirter Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es völlig in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* 54, 183). — Wasserfreies Trimethylamin wirkt lebhaft polymerisirend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, feste Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Aetheralkohol liefert das Produkt gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, *A.* 171, 76).

Chloralhydrat $C_2HCl_3O + H_2O = CCl_3.CH(OH)_2$. Chloral verbindet sich unter Wärmeentwickelung mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline (GROTH, *B.* 5, 676) Tafeln. Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, *A.* 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,5745 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH u. a.; *Z.* 1870, 352); = 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekularbrechungsvermögen = 49,02; berechnet für $CCl_3.CH(OH)_2$ = 48,9 für $CCl_3.CHO + H_2O$ = 50,1 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Dampfdichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt völlige Spaltung in Chloral und Wasser ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in 45 Thln. CS_2 bei 15—18° und in 4—5 Thln. siedendem CS_2 (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit koncentrirter H_2SO_4 geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig über Schwefelsäure entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sich dem gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres überzugehen vermag. Beim langsamen Verdunsten der essigsauren Lösung krystallisirt gewöhnliches Chloralhydrat aus (MEYER, DULK, *A.* 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagenzien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Beim Erhitzen mit 5 Thln. koncentrirtem Glycerin destilliren $CHCl_3$, Ameisensäure und Allylformiat (BYASSON, *J.* 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht Dichloressigsäure (MAUMENÉ, *Z.* 1866, 96). $C_2HCl_3O + H_2O = HCl + C_2H_2Cl_2O_2$. Ebenso wirkt Cyankaliumlösung. Während wasserfreies Chloral mit Fuchsin und SO_2 die Aldehydreaktion zeigt, bleibt diese beim Chloralhydrat aus; im Chloralhydrat ist daher das Wasser nicht als Krystallwasser enthalten (CARO, V. MEYER, *B.* 13, 2343). Verhalten (Nachweis) des Chloralhydrates gegen gelbes Schwefelammonium: OGSTON, *Fr.* 21, 124.

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5—5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, *B.* 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure $C_8H_{11}Cl_3O_7$ auf. Ein Theil des Chlorals zersetzt sich im Blute in Chloroform und ameisensaures Alkali und die anästhesirende Wirkung des Chlorals kommt diesem Chloroform zu (ARLOING, *J.* 1879, 996). — Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften: eine Albuminlösung wird durch ½ % Chloralhydrat lange vor Fäulniss geschützt (JACOBSEN, *J.* 1872, 441). Ebenso verhalten sich Blut und Fleisch, indem Chloralhydrat mit den Albuminaten nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, *J.* 1874, 507).

Chloralsulfhydrat $2C_2HCl_3O + H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154), oder in eine wässerige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Merkaptanartig riechende Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in Chloroform, daraus in Rhomboëdern krystallisirend. Schmilzt bei 127—128° unter Zersetzung (PATERNÒ, OGLIALORO, *B.* 7, 80). PCl_5 erzeugt C_2HCl_5. Acetylchlorid wirkt substituirend: man erhält das Acetylderivat $C_4H_2Cl_6(C_2H_3O)_2SO_2$, welches aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 78° schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 3—4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydratlösung wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisirt, nach einigem Stehen, der Körper $C_4H_7Cl_3O_2S = CCl_3.CH(OH).S.CH(OH).CH_3$. Derselbe krystallisirt aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.: 96—97°. Löst sich in Wasser unter Zersetzung (MICHAEL, *B.* 9, 1267; vgl. dagegen NICOL, *J.* 1881, 588).

Chloral verbindet sich leicht mit **Alkalidisulfiten** (STÄDELER, *A.* 106, 253). Die in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_2HCl_3O.KHSO_3$ entsteht sogar bei Anwendung von neutralem Kaliumsulfit (RATHKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chloralhydrat mit Kaliumsulfitlösung auf 80°, so krystallisirt zunächst das Salz $CH(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3 + H_2O$, und aus der Mutterlauge erhält man $C_6H_{22}Cl_3S_7O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3] + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$.

Schwefelsäurechloral. Chloral verbindet sich in der Kälte mit rauchender Schwefelsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauchender Schwefelsäure, so bildet sich (GR., *B.* 6, 1070) der Körper $C_8H_{14}Cl_{12}S_2O_{15} = C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11}.4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Aether um, so erhält man die beständige Verbindung $C_{10}H_9Cl_{15}S_3O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$. Dieselbe krystallisirt unverändert aus warmem Alkohol, schmilzt bei 70° unter Zersetzung und entsteht auch aus Chloral und Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser an

und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Acetylchlorid behandelt, den Körper $C_8H_{12}Cl_{12}S_3O_{17}$ (= $4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O$) in bei 92° schmelzenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure erstarrt sogleich zu grofsen Krystallen der Verbindung $C_8H_6Cl_{12}S_2O_{11} = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7$. Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wird sie in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chloral und rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid.

Chloralammoniak $C_2H_4Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).NH_2$. *Bildung.* Aus Chloral und NH_3 (STÄDELER, *A.* 106, 253; PERSONNE, *A.* 157, 114). — *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 62—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; heifses Wasser zersetzt es in Chloroform und ameisensaures Ammniak (PERSOONNE). Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid $C_2H_2Cl_3N = CCl_3.CH:NH$ (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1068).

Eine wässerige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium versetzt, lässt, auf Zusatz von Säure, ein hellbraunes Pulver fallen $C_{18}H_{24}S_{13}N_4O_6 = 9C_2HCl_3O.H_2O + 16(NH_4)_2S + 2H_2S - 27NH_4Cl - NH_3 - 5S - 12H_2O$. Dasselbe löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. = 1,62 (DAVY, *J.* 1875, 473). — Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt bei der Destillation in Chloroform und Aethylformamid $CCl_3.CHO + C_2H_5.NH_2 = CCl_3H + CHO.NH.C_2H_5$. Chloral verbindet sich mit Säureamiden (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien leicht zerlegt.

Dihydroxychloralphosphin $C_4H_5Cl_6PO_2 = (CCl_3.CHO)_2.PH_3 = (CCl_3.CH.OH)_2.PH$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen, bei sehr niederer Temperatur, von 12 g wasserfreiem Chloral mit 8 g PH_4J. Man übergiefst das Produkt mit Aether, lässt 24 Stunden stehen und verdunstet dann die klare Lösung über H_2SO_4 (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 43). — Kleine Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 143°. Löslich in Alkolol und Aether, etwas löslich in Wasser. Wird von koncentrirter Natronlauge nach folgender Gleichung zersetzt: $C_4H_5Cl_6PO_2 + 11NaOH = 4CHO_2.Na + 6NaCl + NaH_2PO_2 + 3H_2O + H_4$.

Verbindungen von Chloral mit Alkoholen. Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homologen Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), mit Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber nicht mit aromatischen Alkoholen (J.).

Chloralmethylalkoholat $C_3H_5Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OCH_3$. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 106° (J., *A.* 157, 244); Siedep.: 98° (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloraläthylalkoholat $C_4H_7Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloral und Aethylalkohol (PERSONNE, *J.* 1869, 504; MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 444). Beim Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol (LIEBEN, *B.* 3, 907; PERSONNE). — Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, *B.* 3, 909). Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,143 bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); = 1,3286 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Dampfdichte = 3,49 (statt 6,68) bei 198°, es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN). Specifische Wärme, Schmelz- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 389. Löst sich leicht aber langsam in Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol.

Chloralchloräthylalkoholat (Chloralglykolchlorhydrin $C_4H_6Cl_4O_2 = CH_2Cl.CH_2.O.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Aus wasserfreiem Chloral und Glykolchlorhydrin (HENRY, *B.* 7, 763). Giebt mit PCl_5 Pentachloräther $C_4H_5Cl_5O$.

Chloraläthylchlorid $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$. Entsteht durch Behandeln von Chloralalkoholat mit PCl_5 (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther (S. 296).

Chloralmercaptan $C_2HCl_3O.C_2H_6S$. Krystalle (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloralisoamylalkoholat $C_2HCl_3O.C_5H_{12}O$. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 145—147° (JACOBSEN, *A.* 157, 244). Spec. Gew. = 1,2340 bei 25° (im flüssigen Zustande, MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

Chloralcetylalkoholat $C_2HCl_3O.C_{16}H_{34}O$. Mikroskopische Nadeln (JABOBSEN, *A.* 157, 244).

Chloralallylalkoholat $C_2HCl_3O.C_3H_6O$. Nadeln. Schmelzp.: 20,5°; Siedep.: 116° (OGLIALORO, *B.* 7, 1462). Liefert mit Acetylchlorid das Acetat $C_2H_3O_2.C_5H_6Cl_3O$; mit Benzoylchlorid erfolgt aber Bildung von Allylbenzoat und Chloral (OLIVERI, *G.* 14, 14).

Chloralglykolat $C_6H_8Cl_6O_4 = \begin{matrix} CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \\ CH_2.O.CH(OH).CCl_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Aus Glykol und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Scheidet mit koncentrirter Schwefelsäure

Chloral ab. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht $\begin{matrix}CH_2.O.CHCl.CCl_3\\ \dot{C}H_2.O.CHCl.CCl_3\end{matrix}$ — eine nicht flüchtige, zähe Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

Verbindungen von Chloral mit organischen Säuren.

Chloraldiacetat $C_6H_7Cl_3O_4 = CCl_3.CH(OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt (MEYER, DULK, *A.* 171, 73). — Flüssig, unlöslich in Wasser. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,422 bei 11°. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein.

Chloraläthylacetat $C_6H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OC_2H_3O).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloralalkoholat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 69). — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,327 bei 11°. Verhält sich gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BUSCH, *B.* 11, 447).

Chloralallylacetat $C_7H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(O.C_2H_3O).OC_3H_5$. *Bildung.* Aus Chloralallylalkoholat und Acetylchlorid (OLIVERI, *G.* 14, 13). — Flüssig. Siedep.: 105—107°. Schwerer als Wasser.

Chloralacetylchlorid (Tetrachloräthylacetat) $C_4H_4Cl_4O_2 = CCl_3.CHCl.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 67). — Flüssig; Siedep.: 185°; 188—189° (HÜBNER, *Z.* 1870; 345); spec. Gew. = 1,4761 bei 17°. Geht durch Zink und Essigsäure in ein Derivat des Monochloraldehyds $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$ über (S. 759).

Glykolsäuretrichloräthylidenester $C_4H_3Cl_3O_3 = \begin{matrix}CH_2.O\\ \dot{C}O.O\end{matrix}\!\!>\!CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Glykolsäure und Chloral bei 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.

Milchsäuretrichloräthylidenester $C_5H_5Cl_3O_3 = \begin{matrix}CO.O\diagdown\\ CH_3.\dot{C}H.O.\dot{C}H.CCl_3\end{matrix}$. *Bildung.* Aus Milchsäure und wasserfreiem Chloral bei 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 36). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen Milchsäure und Chloralhydrat werden durch Erwärmen gemischt und ein dem Chloral gleiches Gewicht an koncentrirter H_2SO_4 zugesetzt. Man fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 222—224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Chloralid (Trichlormilchsäure-Trichloräthylidenester) $C_5H_2Cl_6O_3 = CCl_3.\overline{CH.CO_2.CH}.CCl_3$ (O-Brücke). *Bildung.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chloral (STÄDELER, *A.* 61, 104). $3C_2HCl_3O = C_5H_2Cl_6O_3 + CHCl_3$ und $CHCl_3 + H_2S_2O_7 = CO + HCl + 2SO_3HCl$ (GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150—160° (WALLACH, *A.* 193, 1). (Trichlormilchsäure verbindet sich nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd). $CCl_3.CH(OH).CO_2H + CCl_3.CHO = C_5H_2Cl_6O_3 + H_2O$. — *Darstellung.* Chloralhydrat wird mit dem dreifachen Volumen eines auf das spec. Gew. = 1,84—1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rauchender Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren beginnt. Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur desselben auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, bis sich ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, giefst in kaltes Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH; vgl. KEKULÉ, *A.* 105, 293; GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). — Krystallisirt aus absolutem Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114—115°; Siedep.: 272—273° (WALLACH). Dampfdichte = 11,30 bei 300° (ber. = 11,15) (GRABOWSKY). Unlöslich in Wasser, leicht in Aether, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Chloroform und Ameisensäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140—150° entstehen Chloralalkoholat und Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es, in alkoholischer Lösung, zu Dichlorakrylsäure und Aldehyd reducirt.

Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester $C_5H_2Cl_3Br_3O_3 = CBr_3.CH\!<\!\begin{matrix}O\\ CO_2\end{matrix}\!>\!CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Tribrommilchsäure und Chloral (WALLACH, *A.* 193, 54). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 132—135°. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu β-Monobromakrylsäure und Aldehyd reducirt.

Trichlorvalerolaktinsäurechloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\!<\!\begin{matrix}O\\ CO_2\end{matrix}\!>\!C_2HCl_3$. *Bildung.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Chloral bei 175° (WALLACH, *A.* 193, 37). — Krystalle; Schmelzp.: 87—88°; Siedep.: 295—299°.

Aepfelsäurechloralid $C_6H_5Cl_3O_5 = \begin{matrix}CO_2H.CH_2.CH.O\\ \dot{C}O.O\end{matrix}\!\!>\!CH.CCl_3$. *Bildung.* Beim

Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 42). — Grofse, Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von heifsem Wasser in seine Komponenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch $CaCO_3$, $BaCO_3$.

Chlorid des Aepfelsäurechloralids $C_6H_4Cl_3O_4.Cl$. *Bildung.* Aus Aepfelsäurechloralid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 193, 44). — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

Methylester d. Aepfelsäurechloralids $C_7H_7Cl_3O_5 = \begin{matrix}(CH_3.CO_2).CH_2.CH.O \\ CO_2\end{matrix}\!\!>CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (WALLACH, *A.* 193, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 85°.

Aethylester $C_8H_9Cl_3O_5$. Schuppen. Schmelzp.: 45—46° (WALLACH).

Weinsäurechloralid $C_8H_4Cl_6O_6 = \begin{matrix}CO.O \\ CH.O\end{matrix}\!\!>CH.CCl_3 \;\; \begin{matrix}CH.O \\ COO\end{matrix}\!\!>CH.CCl_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150° (WALLACH, *A.* 193, 46). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillirbar.

Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure) $C_8H_{11}Cl_3O_7$ (oder $C_8H_{13}Cl_3O_7$?). *Bildung.* Im Harn, bei täglichem Einnehmen von 4—5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, *Bl.* 23, 486; MERING, *H.* 6, 483). Der Harn wird auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser wiederholt mit einem Gemisch aus 600 ccm Aether, 300 ccm Alkohol (von 90 %) und 30 ccm Schwefelsäure (gleiche Theile Vitriolöl und Wasser) ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, neutralisirt den Rückstand mit chlorfreiem Baryt und fällt erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig (E. KÜLZ, Archiv f. Physiol. 28, 509). Der Bleiessigniederschlag wird durch H_2S zerlegt, die freie Säure mit Baryt neutralisirt und verdunstet. Das auskrystallisirte Baryumsalz zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure, verdunstet die Lösung in gelinder Wärme zum Syrup und stellt diesen über Schwefelsäure, bis er erstarrt. Dann kocht man wiederholt mit viel Aether aus (E. KÜLZ, Archiv f. Physiol. 33, 223).

Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142° (E. KÜLZ). Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. 1 g Säure löst sich in 234 ccm wasserfreiem Aether (E. K.). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen CO_2, Ameisensäure und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Trichloräthylalkohol und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Die Säure und ihre Salze sind linksdrehend. Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. — Na.Ā. Seideglänzende Nadeln (MERING). — K.Ā. Seideglänzende Nadeln. (KÜLZ). — $Ba.\bar{A}_2$. Atlasglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol) (E. KÜLZ).

4. **Dibromacetaldehyd** $C_2H_2Br_2O = CHBr_2.CHO$. *Bildung.* Brom wirkt lebhaft auf Aldehyd (HAGEMANN, *B.* 3, 758). — *Darstellung.* Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Essigäther und lässt (2 Mol.) Brom zutröpfeln. Das zwischen 120—150° siedende Rohprodukt wird mit 3—4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktionnirt (PINNER, *A.* 179, 67). — Schweres Oel. Siedep.: 142°; in Wasser und Alkohol äufserst löslich. Erzeugt auf der Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser unlösliche Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisiriden Hydrat.

5. **Tribromacetaldehyd** (Bromal) $C_2HBr_3O = CBr_3.CHO$. *Bildung.* Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, *A.* 3, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, *A.* 179, 68). — *Darstellung.* Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165—180° siedende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, *B.* 4, 366).

Flüssig. Siedep.: 61,6° bei 9,36 mm; 72,6° bei 19,22 mm; 78,0° bei 25,84 mm; 84,8° bei 34,44 mm; 98° bei 57 mm; 113,6° bei 113,96 mm; 174,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 96). Spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird durch Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

Bromalhydrat $C_2HBr_3O + H_2O$. Breite rhombische Blätter. Schmelzp.: 53,5° (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in H_2O und Bromal.

$C_2HBr_3O.NaHSO_3$. Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

Bromalammoniak (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, $CHCl_3$. Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

Bromalalkoholat $C_2HBr_3O.C_2H_6O$. Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44° (SCHÄFFER, *B.* 4, 367). In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile.

Aldehydbromal $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$ (?). *Bildung.* Entsteht bei der Zerlegung der Bromverbindung des Aethers $(C_2H_5)_2O.Br_3$ (?) mit Wasser (s. S. 294).

Milchsäuretribromäthylidenester $C_5H_5Br_3O_3 = CH_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CBr_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, *J. pr.* [2] 13, 98). Aus Bromal und Milchsäure bei 100° (KLIMENKO, *B.* 9, 968). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus Aether in rhombischen Säulen. Schmelzp.: 95—97°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Beim Behandeln mit Kalilauge tritt Bromoform auf.

Trichlormilchsäure-Tribromäthylidenester $C_5H_2Br_3Cl_3O_3 = CCl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.CBr_3$. *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 53). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149—150°.

Tribrommilchsäure-Tribromäthylidenester (Bromalid) $C_5H_2Br_6O_3 = CBr_3.\overline{CH.CO_2.CH}.CBr_3$ (O-Brücke). *Bildung.* Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 52). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, wird durch Alkohol rasch zersetzt. Löslich in Aether.

6. **Chlordibromaldehyd** $C_2HClBr_2O = CClBr_2.CHO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloracetal mit Brom, erst in der Kälte und dann bei 100° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2 + Br_4 = CClBr_2.CH(OH)(OC_2H_5) + C_2H_5Br + HBr$. Bei der Destillation des Produktes zerfällt das gebildete Alkoholat in Alkohol und freien Chlordibromaldehyd. — Flüssig. Siedep.: 148—149°; spec. Gew. = 2,2793 bei 15° Wird durch H_2SO_4 nicht polymerisirt. Giebt mit Kalilauge Chlordibrommethan.

Hydrat $C_2HClBr_2O + H_2O$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 51—52° (J., N.).

Alkoholat $C_4H_7ClBr_2O_2 = CCl_2Br.CH(OH)(OC_2H_5)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46° (JACOBSEN, NEUMEISTER).

7. **Dichlorbromaldehyd** $C_2HCl_2BrO = CCl_2Br.CHO$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 50—100° erhitztes, Dichloracetal (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CCl_2Br.CH(OH)(OC_2H_5) + HBr$. Das gebildete Alkoholat zerlegt man durch kaltes Vitriolöl. — Flüssigkeit, von chloralähnlichem, zu Thränen reizendem Geruch. Siedep.: 126°; spec. Gew. = 1,9176 bei 15°. Liefert mit rauchender Schwefelsäure Dibromchloralid $C_5H_2Cl_4Br_2O_3$. Wandelt sich, in Gegenwart von etwas H_2SO_4, in amorphen, porcellanartigen, geruchlosen Metadichlorbromaldehyd um, der unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist, bei 270° aber wieder in Dichlorbromaldehyd übergeht. Dichlorbromaldehyd scheidet mit Kalilauge Dichlorbrommethan aus.

Hydrat $C_2HCl_2BrO + H_2O$. Rhombische Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 51° (J., N.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in $CHCl_3$.

Alkoholat $C_2HCl_2BrO + C_2H_6O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 43° (J., N.).

Tetrachlorbromalid $C_5H_2Cl_4Br_2O_3 = CCl_2Br.\overline{CH.CO_2.CH}.CCl_2Br$ (O-Brücke). *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

8. **Jodacetaldehyd** $C_2H_3JO = CH_2J.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloraldehyd mit Jodkaliumlösung (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). — Bräunliche Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Wird durch Salpetersäure zu Jodessigsäure oxydirt.

9. **Trijodacetaldehyd** (Jodal) $C_2HJ_3O = CJ_3.CHO$. *Bildung.* Beim Einleiten von HJ in Chloral oder Bromal (BERTRAND, *J.* 1881, 588). — Siedet oberhalb 200°.

10. **Cyanaldehyd** $C_2H_3(CN)O$ s. Chloraldehyd S. 758.

11. **Thioaldehyd** (Sulfaldehyd). Leitet man H_2S in wässerigen Aldehyd (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 158), so scheidet sich ein Oel („roher Thioaldehyd") aus, das bei —8° fest wird und dann bei —2° schmilzt (PINNER, *B.* 4, 258). Es ist ein Gemenge von C_2H_4S und $(C_2H_4O)x.C_2H_4S$ (KLINGER, *B.* 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder besser

beim Durchleiten von HCl in **Trithioaldehyd** $C_6H_{12}S_3 = S\langle{CH(CH_3).S \atop CH(CH_3).S}\rangle CH.CH_3$ (?) über. Dieser bildet knoblauchartig riechende, rhombische Nadeln (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 124, 114), fängt bei 205° zu destilliren an und zersetzt sich bei 260°, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 45—46° (GUARESCHI, *Acad. Turin* [1883] 18). Dampfdichte = 6,25 (ber. = 6,27) (HOFMANN, *B.* 3, 589). „Fester Sulfaldehyd" entsteht leicht beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Aldehydlösung, die mit Jod versetzt ist (BÖTTINGER, *B.* 11, 2205). Trithioaldehyd entsteht auch beim Behandeln von Paraldehyd mit H_2S. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $C_6H_{12}S_3.2AgNO_3$ in glänzenden Flittern. Trithioaldehyd liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$: das Sulfon $C_6H_{12}S_3O_3$, α_2-Aethandisulfonsäure $CH_3.CH(SO_3H)_2,H_2SO_4$ und Essigsäure. Mit Zinkpermanganat entstehen die Oxyde $C_6H_{12}S_3O_2$, $C_6H_{12}S_3O_4$, $C_6H_{12}S_3O_5$, sowie H_2SO_4 und Essigsäure. Aus Trithiosulfaldehyd und Methyljodid entsteht bei 100° Trimethylsulfinjodid (KLINGER, *B.* 10, 1879). Beim Erhitzen mit Kupfer zerfällt Trithioaldehyd in CuS und Pseudobutylen (ELTEKOW, *B.* 10, 1904).

α-Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$. Leitet man in eine koncentrirte, sehr saure wässerige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von $C_2H_4O.C_2H_4S$ (?) (Schmelzp.: 35°) aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt bei weiterem Behandeln mit H_2S ein bei 70—80° schmelzendes Gemenge, aus welchem durch Alkohol der darin schwerer lösliche α-Thioaldehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man α-Thioaldehyd, wenn man rohen, flüssigen Thioaldehyd in Wasser suspendirt, recht lange mit H_2S behandelt und das erhaltene Oel $8C_2H_4S.H_2S$ (das durch koncentrirte Salzsäure nicht verändert wird) mit einigen Tropfen Aldehyd versetzt. Trägt man das Oel vorsichtig in koncentrirte Schwefelsäure ein, so fällt auf Zusatz von Wasser β-Thioaldehyd aus (KLINGER, *B.* 11, 1023).

α-Trithioaldehyd krystallisirt aus verdünnten Lösungen (in Eisessig oder Alkohol) in langen Säulen. Schmelzp.: 101°; Siedep.: 246—247°. Dampfdichte = 6,0 (gef.). Geht durch Acetylchlorid in β-Trithioaldehyd über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure, CO_2, Oxalsäure, Schwefelsäure, unter Abscheidung von Aldehyd und Schwefel. „Fester Sulfaldehyd" geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 160° in Aethyldisulfid über (BÖTTINGER). — $(C_2H_4S)_3.AgNO_3$. Nadeln. — $(C_2H_4S)_3.3AgNO_3$. Mikroskopische Prismen. Beide Salze scheiden beim Erwärmen mit NaCl wieder α-Trithioaldehyd ab.

β-Trithioaldehyd $(C_2H_4S)_3$. *Bildung.* Aus rohem Thioaldehyd und Acetylchlorid oder koncentrirter Schwefelsäure (vgl. α-Thioaldehyd). Krystallisirt aus Eisessig in langen Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Siedet bei 245—248° fast unzersetzt. Dampfdichte gef. = 6,0 (KLINGER, *B.* 11, 1023). — $C_6H_{12}S_3.AgNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{12}S_2.3AgNO_3$. Blättchen (KLINGER).

Trithioaldehyddioxyd $C_6H_{12}S_3O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben den Oxyden $C_6H_{12}S_3O_4$ und $C_6H_{12}S_3O_5$, beim Behandeln von 150 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45—46°), in Portionen von 25—50 g, mit einer Lösung von 450 g Zinkpermanganat in 6 l Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 305). — *Darstellung.* Die heiſs filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten das Oxyd $C_6H_{12}S_3O_5$ ab. Die Mutterlauge hiervon liefert beim Eindampfen das Di- und Tetroxyd, die man durch Alkohol trennt, in welchem das Tetroxyd schwerer löslich ist.

Flache Nadeln oder kurze Prismen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 112—116°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Trithioaldehydtetroxyd (?) $C_6H_{12}S_3O_4$. *Bildung.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 308). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 228—231°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 550—580 Thln. Wasser; viel leichter löslich in heiſsem Wasser.

Trithioaldehydpentoxyd $C_6H_{12}S_3O_5$. *Bildung.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 306). — Krystalle. Bräunt sich bei 235°; zersetzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Alkohol (von 93,5 %) lösen bei 15,2° 0,54 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether; löslich in $CHCl_3$. Wird von Chamäleonlösung nur in Gegenwart von Alkali oxydirt, wobei Aethylidendisulfonsäure (?) entsteht.

Triäthylidensulfon $C_6H_{12}S_3O_3 = SO\langle{CH(CH_3).SO \atop CH(CH_3).SO}\rangle CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylidendisulfonsäure, beim Behandeln von je 5 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45—46°) mit einer Lösung von 25—26 g $KMnO_4$ in 400 ccm Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 302). Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich das Sulfon zunächst ab. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216—217°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Aldehyddisulfonsäure $(SO_3H)_2.CH.CHO$ s. S. 738.

Chloraldehydsulfonsäuren s. S. 738.

Bromaldehyddisulfonsäure $(SO_3H)_2.CBr.CHO$ s. S. 738.

3. Propionaldehyd $C_3H_6O = C_2H_5.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Propylalkohol (CHANCEL, *A.* 151, 301). Beim Erhitzen von 1 Vol. Propylenchlorid mit 20 Vol. H_2O auf 220°, neben Aceton (LINNEMANN, *A.* 161, 64). Beim Erwärmen von Citradibrombrenzweinsäure (FRIEDRICH, *A.* 203, 355; KRUSEMARK, *A.* 206, 4) oder Mesadibrombrenzweinsäure (KRUSEMARK) mit Alkalien. $C_5H_6Br_2O_4 + H_2O = C_3H_6O + 2CO_2 + 2HBr$. — *Darstellung.* 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) versetzt und dazu die theoretische Menge CrO_3, in 2 Thln. H_2O gelöst, allmählich zugefügt (PRZYBYTEK, *Ж.* 8, 335). Man giefst allmählich in 100 g nahe zum Sieden erhitzten Propylalkohols ein Gemisch aus 82 g $K_2Cr_2O_7$ und 109 g H_2SO_4, gelöst in so viel Wasser, dafs $^1/_2$ l Lösung entsteht. Der gebildete Aldehyd destillirt zumeist gleich über und wird durch Rektificiren gereinigt. Der Rückstand wird dann destillirt, das Destillat zunächst durch $BaCO_3$ von Propionsäure befreit und wieder destillirt. Durch Zusatz von K_2CO_3 kann man den unangegriffenen Propylalkohol aus dem Destillat isoliren (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 14). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 48,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, *A.* 161, 22). ROSSI (*A.* 159, 79) giebt den Siedep.: 49,5° bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei 17°. Spec. Gew. = 0,832 bei 0°; = 0,7898 bei 32,6° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 155, 362; 163, 273). Spec. Gew. = 0,80648 bei 15°; = 0,79664 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 476); = 0,8066 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 13). Spec. Gew. = 0,8432 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 674. Löslich in 5 Vol. H_2O bei 20°. Kali und selbst Potaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Erwärmen. Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert abgeschieden werden. Giebt mit NH_3 unter 0° ein festes Additionsprodukt, das sich aber schon bei 0° in ein Oel umwandelt. Bleibt das Oel an der Luft stehen, so entsteht daraus, unter Mitwirkung von CO_2, eine bei 74° schmelzende Base $C_{15}H_{29}N_3$. Erhitzt man das Oel, im Rohr, auf 200°, so erhält man u. a. eine bei 193—195° siedende, flüssige Base $C_9H_{13}N$. Leitet man H_2S in eine wässerige, mit etwas HCl versetzte Propionaldehydlösung, so scheidet sich eine auf dem Wasser schwimmende Oelschicht $C_3H_6S.C_3H_6O$ ab, die durch weitere Einwirkung von H_2S in eine schwere Flüssigkeit übergeht (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 1739). Wird durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung in Methyläthylakroleïn $CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO$ umgewandelt.

Propionaldehydammoniak, $C_3H_6O.NH_3$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine, im Kältegemisch befindliche, Lösung von Propionaldehyd in Ligroïn (A. WAAGE, *M.* 4, 709). — Flockiger Niederschlag. In Ligroïn schwerer löslich als in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Wasser. Es entsteht zugleich ein Oel, aus welchem bei 230° Parvolin $C_9H_{13}N$ und wenig Pikolin C_6H_7N gebildet werden. Bei der Einwirkung von CO_2 auf jenes Oel entsteht die Verbindung $C_{15}H_{29}N_3$.

Verbindung $C_{15}H_{29}N_3 = C_3H_6:N.C_3H_6.NH.C_3H_6.N:C_6H_{10}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von CO_2 auf das ölige Zersetzungsprodukt des Propionaldehydammoniaks (WAAGE, *M.* 4, 712). — *Darstellung.* Man leitet durch das ölige Zersetzungsprodukt einige Stunden Luft hindurch (um NH_3 zu entfernen), hebt das gebildete Wasser ab und stellt das Oel auf zwei bis drei Tage über H_2SO_4. Ist alles NH_3 aus dem Oele entfernt, so löst man es in Alkohol, leitet CO_2 hindurch und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Sehr leicht zersetzlich. Mineralsäuren wirken heftig ein und spalten Propionaldehyd ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen: Propionaldehyd, Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$, NH_3 und Parvolin $C_9H_{13}N$. Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Verbindung auf 230°.

Tetrahydroxypropylidenphosphoniumjodid $C_{12}H_{28}PO_4J = (C_3H_6O)_4.PH_4J = (C_2H_5.CH.OH)_4.PJ$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen, im Kältegemisch, von (12 g) Propionaldehyd mit (8 g) PH_4J (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 24). Man wäscht das Produkt mit etwas Aether und krystallisirt das Ungelöste aus Chloroform um. Im Chloroform bleibt die zugleich entstandene, ölige Verbindung $(C_3H_6O)_5.PH_4J$ gelöst.

Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in kaltem Wasser; durch heifses Wasser wird PH_3 entwickelt. Etwas löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge (1 Mol.) zerlegt das Jodid unter Abspaltung von Propionaldehyd und Bildung von Trihydroxypropylidenphosphoniumhydrat $C_9H_{23}PO_4 = (C_3H_6O)_3.PH_4.OH = (C_2H_5.CH.OH)_3.PH.OH$. Dieser

Körper ist syrupförmig, löslich in Alkohol und Aether. Er löst sich etwas in kaltem Wasser, aber weniger in heifsem. Die wässerige Lösung reagirt sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Nicht flüchtig. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Spaltung in Propionaldehyd, Wasserstoff und H_3PO_2.

Propylidendipropyläther $C_9H_{20}O_2 = C_2H_5.CH(OC_3H_7)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Propionaldehyd, 300 g Propylalkohol und 75 g Essigsäure, im Rohr, zwanzig Stunden lang auf 100°, destillirt vom Rohprodukte alles unter 110° Siedende ab, kocht den Rückstand mit Kalilauge und fraktionnirt (SCHUDEL, *M.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.: 165,6° (kor.) bei 747 mm. Spec. Gew. = 0,8495 bei 0°.

β-Chlorpropionaldehyd (salzsaures Akroleïn) $C_3H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.CHO$. *Bildung.* Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akroleïn geleitet (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3). — *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas durch stark abgekühltes Akroleïn, filtrirt vom festen Parachlorpropionaldehyd ab und destillirt das Filtrat im Vakuum. Erst geht bei 40—50° und 10 mm Chlorpropionaldehyd über und dann bei 170° der Parachlorpropionaldehyd (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Nadeln. Schmelzp.: 34,5—35,5° (KRESTOWNIKOW, *Ж.* 11, 249). Siedet bei 125—130°; bei 40—50° bei 10 mm (GR., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wandelt sich, in Gegenwart von etwas Salzsäure, in die polymere Modifikation um. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakroleïn. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu β-Chlorpropionsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht das Chlorid $CH_2Cl.CH_2.CHCl_2$.

Bei vier- bis fünfstündigem Kochen mit Natriumalkoholat (1 Thl. Na auf 9 Thle. absoluten Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus drei Körpern besteht, während in der wässerigen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles mit Wasser geht erst Metakroleïn und dann Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2$ über; zurück bleibt Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4 (= 3C_3H_5ClO + 3C_2H_5.ONa - 3NaCl - 2C_2H_5.OH)$. Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakroleïn und Akroleïnalkoholat. $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_8O_2 + C_5H_{10}O_2$. — Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2$: $CH.CH(OH).OC_2H_5$ (oder $= CH_3.CH(OC_2H_5).CHO$ —?) siedet nicht ohne Zersetzung bei 130°. Spec. Gew. = 0,436 bei 4°. In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässerigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumalkoholat auf β-Chlorpropionaldehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}H_6$ (siehe Akroleïn). Das Filtrat, mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, giebt an Alkohol ein amorphes, braunes Salz $C_9H_{13}NaO_4$ ab, aus welchem verdünnte Schwefelsäure eine ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

Parachlorpropionaldehyd $(C_3H_5ClO)_x$. *Bildung.* Siehe β-Chlorpropionaldehyd (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Siedet unzersetzt bei 170—175° bei 12—15 mm. Wandelt sich bei zweimaligem Destilliren an der Luft in β-Chlorpropionaldehyd um. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Wasser und Baryt bei 100°, von Silberacetat oder Bleiacetat bei 120° nicht angegriffen. Zerfällt mit Wasser bei 120° in HCl und Metakroleïn.

αβ-Dichlorpropionaldehyd $C_3H_4Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Oel; geht mit Wasser in Berührung in einen zähen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu $C_3H_4Cl_2O.C_2H_6O$ (Siedep.: 150—155°).

αβ-Dibrompropionaldehyd $C_3H_4Br_2O = CH_2Br.CHBr.CHO$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Brom (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 185; HENRY, *B.* 7, 1112; LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). — Dickes Oel. Siedep.: 79—84° bei 5—6 mm (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 136). Riecht stechend. Reducirt lebhaft FEHLING'che Lösung. Wandelt sich durch HCl in eine krystallisirte Modifikation um, während durch HBr eine polymere, gummöse Verbindung entsteht (GR., A.). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) oxydirt es zu αβ-Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropionsäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt, in der Kälte, Dibrompropionsäure und Dibrommilchsäure (?).

Polymere Modifikation $(C_3H_4Br_2O)_x$. *Bildung.* Bei vier- bis fünftägigem Stehen das mit Salzsäuregas gesättigten Aldehyds $C_3H_4Br_2O$; aus Metakroleïn und Brom (GRIMAUX, ADAM). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 70°, bei raschem Erhitzen bei 82—84°, dabei in eine amorphe Modifikation übergehend. Verändert sich rasch, sobald der Körper nicht völlig rein ist, dabei in eine amorphe, isomere (?) Verbindung übergehend. Wird diese mit Natriumalkoholat behandelt, so entsteht polymeres Bromakroleïn $(C_3H_3BrO)_3$.

Propylbromal $C_3H_3Br_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom

entsteht **Propylbromalpropylalkoholat** $C_3H_3Br_3O.C_3H_8O$, eine schwach gelbliche Flüssigkeit (HARDY, *J.* 1874, 305).

α-**Sulfopropionaldehyd** $CH_3.CH(SO_3H).CHO$ s. Akroleïn.

4. **Butyraldehyde** C_4H_8O. 1. Normaler Butyraldehyd $CH_3(CH_2)_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Albuminaten mit CrO_3, neben Propionaldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 52). — *Darstellung.* Man mengt (2 Mol.) Calciumformiat mit (1 Mol.) Calciumbutyrat und destillirt je 50 g des Gemisches mit 100 g Eisenfeile. Das Destillat wird destillirt, der bei 70—110° siedende Antheil mit Natriumdisulfitlösung versetzt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann die wässerige Lösung mit überschüssiger Soda destillirt (LIPP, *A.* 211, 355; vgl. LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146; LINNEMANN, *A.* 161, 186). Die Verbindung des Butyraldehyds mit Natriumdisulfit eignet sich nicht zur Abscheidung desselben (LIEBEN, ROSSI). — Flüssig. Siedep.: 73—77°; spec. Gew. = 0,8170 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 18). Siedep.: 73—74° (LIPP). Spec. Gew. = 0,9107 bei 0°; specifische Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 676. Löslich in 27 Thln. Wasser.

Butyraldehydammoniak $C_4H_{11}NO + 3^1/_2H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).OH + 3^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man kühlt ein Gemisch von Butyraldehyd und wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) längere Zeit auf 0° ab (LIPP, *A.* 211, 357). — Spitze, rhombische Oktaëder (GUCKELBERGER). Die Krystalle halten sich nur unter 4°; oberhalb 4° zerfließen sie, sogar im Kalkexsiccator, unter Abgabe des Krystallwassers. Schmilzt bei 30—31°, dabei in zwei Schichten (Wasser und Butyraldehydammoniak) zerfallend. Beim Abkühlen verbinden sich die beiden Schichten wieder zu den ursprünglichen Krystallen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Wird von Salzsäure sofort in NH_4Cl und Butyraldehyd gespalten. Wird Butyraldehyd, nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhitzt, dann Alkohol, überschüssiges NH_3 und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand, nach dem Neutralisiren mit HCl, durch $PtCl_4$ fraktionnirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des Tetrabutyraldins $(C_{16}H_{29}NO.HCl)_2.PtCl_4.(4C_4H_8O + NH_3 - 3H_2O = C_{16}H_{29}NO)$. Weder die Base noch ihr Hydrochlorid krystallisiren. Das bei 60—70° koncentrirte Filtrat des Platinniederschlages liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Dasselbe scheidet sich aus Alkohol als gelbes Krystallpulver ab. $(C_8H_{17}NO = 2C_4H_8O + NH_3 - H_2O)$. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Parakoniin $C_8H_{15}N$ (s. Koniin) (SCHIFF, *A.* 157, 352). — $C_4H_8O.NaHSO_3$. Lange, atlasglänzende Krystalle (JUSLIN, *B.* 17, 2505). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

β-**Chlorbutyraldehyd** $C_4H_7ClO = CH_3.CHCl.CH_2.COH$. *Bildung.* Entsteht beim Sättigen von Crotonaldehyd C_4H_6O mit Salzsäuregas (KEKULÉ, *A.* 162, 100). — Krystallisirt aus schwachem Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.: 96—97°. In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich. Bildet beim Kochen mit Schwefelsäure Crotonaldehyd. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in β-Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und mit Ag_2O: Oxybuttersäure.

Trichlorbutyraldehyde $C_4H_5Cl_3O$. a. Butyrchloral $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 383). Aus α-Chlorcrotonaldehyd $CH_3.CH:CCl.CHO$ und Chlor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 533). Daher ist die Bildung von Butyrchloral aus Acetaldehyd wohl so zu erklären, daſs zunächst Chloracetaldehyd entsteht, welcher sich, unter dem Einflusse von HCl, mit Acetaldehyd zu Chlorcrotonaldehyd verbindet u. s. w. — *Darstellung* (PINNER, *A.* 179, 26). Man leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist eine Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei 100° nicht ein, so verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit $CaCO_3$ und destillirt aus dem Oelbade bei 110°, im Dampfstrome, das Hydrat $C_4H_5Cl_3O.H_2O$ über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. Das freie Butyrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrome. — Flüssig. Siedep.: 164—165° bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 20). Zieht mit groſser Begierde Wasser an. Wird von kalter rauchender Salpetersäure zu $\alpha_2\beta$-Trichlorbuttersäure oxydirt. PCl_5 erzeugt ein bei 200° siedendes Chlorid $C_4H_4Cl_4$. Verbindet sich mit Zinkäthyl; das Produkt liefert, bei der Zersetzung durch Wasser, Trichlorbutylalkohol.

Hydrat $C_4H_5Cl_3O + H_2O$. Krystallisirt aus Wasser in trimetrischen Blättchen. In kaltem Wasser schwer, in heiſsem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 78° (K., P.); 74—75° (L., Z.). Da beim Schmelzen theilweise Dissociation eintritt, so schwankt der Schmelzpunkt je nach der Dauer des Erhitzens. Spec. Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Zerfällt bei der Destillation in Butyrchloral und Wasser. Auch bei der Destillation mit Chloroform verliert das Hydrat sein Wasser (ENGEL, MOITESSIER,

J. 1880, 700). Kalilauge wirkt, schon in der Kälte, zerlegend ein unter Abscheidung desselben Dichlorpropylens $C_3H_4Cl_2$, welches auch aus Trichlorbuttersäure entsteht. $C_4H_5Cl_3O + H_2O = C_3H_4Cl_2 + HCl + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Mit Alkohol und Cyankalium erhält man α-Chlorcrotonsäureester. Liefert mit Zink und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Wasser, Monochlorcrotonaldehyd und dann Crotonaldehyd (SARNOW, *A.* 164, 108). Mit Essigsäure und Eisenfeile entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 840). Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Urobutyrchloralsäure $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ über.

Butyrchloralammoniak. *Darstellung.* Man leitet Ammoniak durch eine, mit Eis und Kochsalz gekühlte, Lösung von 1 Thl. Butyrchloral in $1^1/_2$ Thl. $CHCl_3$ (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Trichlorbutylidenimid $C_4H_5Cl_3.NH$. *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit überschüssigem, trocknem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1491). — Krystalle. Schmelzp.: 164—165° (P., K.); 169—170° (R. SCHIFF, *B.* 11, 2167). Zersetzt sich im Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und heifsem Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

Dihydroxybutyrchloralphosphin $C_8H_{13}Cl_6PO_2 = (C_4H_5Cl_3O)_2.PH_3 = (C_3H_4Cl_3.CH.OH)_2.PH$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und PH_4J, wie bei der homologen Verbindung des Chlorals (S. 762) (*A.* GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 52).

Prismen. Schmelzp.: 96°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von koncentrirter Natronlauge zerlegt in HCl, $C_3H_4Cl_2$, H_3PO_3, Ameisensäure und Wasserstoff.

Butyrchloralalkoholat $C_4H_5Cl_3O.C_2H_6O$ bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es ist ein Oel, das beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt (PINNER, *A.* 179, 42).

Butyrchloralacetylchlorid $C_6H_8Cl_4O_2 = C_2H_3O_2.CHCl.CCl_2.CHCl.CH_3$. Flüssig, siedet unzersetzt bei 220° (PINNER, *A.* 179, 41).

Milchsäurebutyrchloralid $C_7H_9Cl_3O_3 = CH_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Milchsäure und Butyrchloral (WALLACH, *A.* 193, 47). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 260—262°.

Trichlormilchsäure-Butyrchloralid $C_7H_6Cl_6O_3 = CCl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Trichlormilchsäure und Butyrchloral bei 125—130° (WALLACH, *A.* 193, 47). — Prismen. Schmelzp.: 106—107°.

Trichlorvalerolaktinsäure-Butyrchloralid $C_9H_{10}Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle CH.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Aus Butyrchloral und Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_7Cl_3O_3$ bei 175—180° (WALLACH, *A.* 193, 48). — Schmelzp.: 84—86°; Siedep.: 300—310°.

Urobutyrchloralsäure (Trichlorbutylglykuronsäure) $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$. *Bildung.* Tritt im Harn auf, nach dem Genusse von Butyrchloral (MERING, *H.* 6, 491; KÜLZ, *J. Th.* 1882, 95). — *Darstellung.* Wie bei Urochloralsäure (S. 764).

Seideglänzende, sternförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt kochende FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Trichlorbutylalkohol $C_4H_7Cl_3O$ und Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. — K.Ā. Seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol) (K.). — Ag.Ā. Krystallinisch (M.).

b. Aldehyd $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CHO$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von mit Salzsäuregas gesättigtem αγ-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$ (NATTERER, *M.* 4, 551). — Flüssig. Erstarrt bei — 78° glasartig. Schwer löslich in Wasser; liefert kein Hydrat. Oxydirt sich äufserst langsam an der Luft. Liefert beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ einen amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper $OH.CH_2.CH_2.CO.CHO$ (?), der sich vielfach wie ein Kohlenhydrat verhält (N., *M.* 5, 253).

Dibrombutyraldehyd $C_4H_6Br_2O = CH_3.CHBr.CHBr.CHO$ siehe Crotonaldehyd C_4H_6O.

Chlordibrombutyraldehyd $C_4H_5ClBr_2O = CH_3.CHBr.CClBr.CHO$. *Bildung.* Aus α-Chlorcrotonaldehyd und Brom, in der Kälte (PINNER, *B.* 8, 1322). — Oel, verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$.

Chlortribrombutyraldehyd $C_4H_4ClBr_3O$. *Bildung.* Aus α-Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Wärme (PINNER, *B.* 8, 1323). — Oel. Beim Behandeln mit Natron wird ein Oel ($C_3H_3ClBr_2$?) gebildet. Verbindet sich mit Wasser zu $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$ — feine Nadeln; Schmelzp.: 78°.

αγ-Dichlor-αβ-Dibrombutyraldehyd $C_4H_4Cl_2Br_2O$ = $CH_2Cl.CHBr.CClBr.COH$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von abgekühltem αγ-Dichlorcrotonaldehyd $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$ mit Brom (NATTERER, *M.* 4, 549). — Bleibt bei —30° flüssig; erstarrt bei —78° glasartig. Wird von Soda oder Natron sofort zersetzt unter Bildung von Halogennatrium und Ameisensäure. — Die Natriumdisulfitverbindung ist schwer löslich in Wasser.

Hydrat $C_4H_4Cl_2Br_2O + H_2O$. Krystalle. Schmilzt unter Wasserverlust bei 72° (NATTERER). Schwer löslich in Wasser.

2. Isobutyraldehyd $(CH_3)_2.CH.CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutylenbromid $(CH_3)_2CBr.CH_2Br$ mit 20 Vol. H_2O auf 160° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 36). Bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255; BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). Bei der Destillation von Colophonium; findet sich daher in der „Harzessenz" (TILDEN, *B.* 13, 1604). Aus Aethylisocrotyläther $(CH_3)_2.C:CH.OC_2H_5$ und einprocentiger Schwefelsäure bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Beim Erhitzen von Isocrotylchlorid $(CH_3)_2:C:CHCl$ mit viel Wasser, im Rohr, auf 80—90° (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 494). Beim Erwärmen von Isopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$ mit schwefelsäurehaltigem Wasser (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 502). — *Darstellung.* 100 g Isobutylalkohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine Lösung von 135 g $K_2Cr_2O_7$ in 675 ccm H_2O und 50 g H_2SO_4 allmählich zugesetzt. Man destillirt und rektificirt beide Theile des aus zwei Schichten bestehenden Destillates für sich. Was unter 98° übergeht wird vereinigt und mit $NaHSO_3$ geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab, wäscht sie mit Aether und destillirt je 50 g derselben mit einer Lösung von 45 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser (LIPP, *A.* 205, 2; vgl. PFEIFFER, *B.* 5, 699). — In 200 g auf 90° erwärmten Isobutylalkohol giefst man tropfenweise ein Gemenge von 135 g $K_2Cr_2O_7$, 450 g H_2O und 180 g H_2SO_4, indem gleichzeitig CO_2 durch das Gefäfs geleitet wird. Der gebildete Aldehyd destillirt sofort ab (FOSSEK, *M.* 2, 614). Apparat hierzu: *M.* 4, 660. Der rohe Isobutyraldehyd wird mit 1 °/₀ Vitriolöl versetzt und abgekühlt. Hierdurch scheidet sich Triisobutyraldehyd ab, den man mit Wasser wäscht, abpresst und eine Stunde lang mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade erwärmt (FOSSEK, *M.* 4, 661). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 61°; spec. Gew. = 0,8618 bei 0°; = 0,7911 bei 27,8° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 286); 0,7950 bei 20° (URECH, *B.* 12, 1744); 0,803 bei 20° (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10). Siedep.: 63—64°; spec. Gew. = 0,7938 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 18). Spec. Gew. = 0,8349 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 677. Siedep.: 63° bei 741 mm; spec. Gew. = 0,8057 bei 0°; 0,7898 bei 20° (FOSSEK, *M.* 4, 662). Spec. Gew. = 0,79722 bei 15°; = 0,78787 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 476). Löslich in 9 Vol. H_2O bei 20°. Wird aus der Verbindung mit $NaHSO_3$, selbst durch Aetzkali, unverändert abgeschieden. Giebt mit PCl_5 Isobutylidenchlorid $C_4H_8Cl_2$ (S. 177), neben etwas C_4H_7Cl. Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit einer koncentrirten Natriumacetatlösung auf 150° entstehen Diisobutyraldehyd und der Aldehyd $C_8H_{14}O$ (FOSSEK, *M.* 2, 614). Trockenes Salzsäuregas, in Isobutyraldehyd geleitet, bewirkt zunächst Bildung von Paraisobutyraldehyd, der allmählich verschwindet, und dann des Aldehydes $C_8H_{14}O$. Mit Kalilauge entstehen aus Isobutyraldehyd: 1. eine Säure $C_8H_{16}O_3$, Schmelzp.: 75—80°; 2. Diisopropylglykol $C_8H_{16}(OH)_2$; 3. Krystalle $C_8H_{18}O_2$, Schmelzp.: 90° (FOSSEK, *M.* 3, 622). Verhalten gegen alkoholisches Kali siehe unten. Liefert mit PH_4J bei 0° ein öliges Gemenge der Verbindungen $(C_4H_8O)_4.PH_4J$ und $(C_4H_8O)_5.PH_4J$ (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 32).

$C_4H_8O.NaHSO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser (LIPP).

Kondensationsprodukte des Isobutyraldehydes.

Diisobutyraldehyd $(C_4H_8O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und koncentrirter wässeriger Natriumacetatlösung auf 150° (FOSSEK, *M.* 2, 622). — Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.: 136—138° bei 18 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Dampfdichte = 5,2 (ber. = 5,0). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verändert sich nicht an der Luft. Nimmt kein Brom auf. Reducirt eine ammoniakalische, mit Alkohol versetzte Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, in der Kälte, CO_2 und Isobuttersäure.

Beim Einleiten von Chlor oder Bromdampf (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung von PCl_5, HCl, H_2SO_4 (DEMTSCHENKO, *B.* 6, 1176) oder $ZnCl_2$ (FOSSEK, *M.* 2, 616) auf Isobutyraldehyd entsteht Triisobutyraldehyd (Paraisobutyraldehyd) $(C_4H_8O)_3$. Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 59—60°, siedet bei 194° und bleibt bei 200° unverändert. Dampfdichte = 104,8 (gef.; H = 1). Wandelt sich beim Erwärmen mit einigen Tropfen Vitriolöl auf 100° vollständig in gewöhnlichen Isobutyraldehyd um. Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: mit Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei 130°,

etwas Oxyisobuttersäure (URECH, *B.* 12, 1749). Wird von K_2CO_3 selbst bei 200° nicht angegriffen.

Bleibt Isobutyraldehyd, in der Kälte, mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger Polyisobutyraldehyd (spec. Gew. = 0,969 bei 24° — URECH, *B.* 12, 1745). Wenig löslich in Wasser; zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Kondensationsprodukte und Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit K_2CO_3 im Wasserbade erhitzt, so entsteht wesentlich der Körper $C_{12}H_{22}O_2$.

Alkoholisches Kali spaltet den Isobutyraldehyd fast glatt in Diisopropylglykol und Isobuttersäure; daneben entsteht nur sehr wenig der Säure $C_8H_{16}O_3$ (FOSSEK, *M.* 4, 676). $3C_4H_8O + KHO = C_8H_{18}O_2 + C_4H_7O_2.K$.

Lässt man eine kleine Menge alkoholischen Kalis auf eine alkoholische Lösung von Isobutyraldehyd bei höchstens 30° einwirken, so entstehen die Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$ und die Kalisalze der Isobuttersäure und einer Säure $C_{12}H_{22}O_3$(?), die bei 245—255° siedet, bei — 10° flüssig bleibt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Wendet man mehr Kali an und lässt die Temperatur auf 45° steigen, so bilden sich: die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_2$, $C_{16}H_{30}O_3$ (?), $C_{20}H_{38}O_4$ $C_{24}H_{44}O_4$ und $C_{28}H_{48}O_3$ (PERKIN, *Soc.* 43, 91).

Verbindung $C_{12}H_{22}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Potasche, im Wasserbade (URECH, *B.* 12, 191) oder mit Kalilauge (PFEIFFER, *B.* 5, 700). Bei allmählichem Zusetzen einer Lösung von 4 g KOH in 40 g Alkohol zu einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt. (PERKIN, *Soc.* 43, 91).

Stark ätherisch riechende Flüssigkeit. Bleibt bei — 10° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 154—157°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$. Nimmt in der Kälte Brom auf. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Behandeln der Lösung in wässerigem Aether, mit Natrium einen zweisäurigen Alkohol $C_{12}H_{26}O_2$, der bei —10° flüssig bleibt, bei 270—275° nicht ganz unzersetzt siedet und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° in ein bei 180—190° siedendes Diacetat $C_{12}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$ übergeht.

Ist offenbar identisch mit dem Aldehyd $C_8H_{14}O$ (s. S. 783).

Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Quantität, neben den Verbindungen $C_{20}H_{38}O_4$ u. s. w., beim Behandeln einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, mit der Lösung von 8 g KHO in 40 g Alkohol bei 45° (PERKIN, *Soc.* 43, 95). — Flüssig. Siedep.: 190—200°.

Verbindung $C_{20}H_{38}O_4$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN).

Stark campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223—225°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich langsam mit $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° ein bei 240—242° siedendes, flüssiges **Acetat** $C_{20}H_{37}(C_2H_3O)O_4$, welches beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 200—220° in das bei 248—252° siedende, flüssige **Diacetat** $C_{20}H_{36}(C_2H_3O)_2O_4$ übergeht. Dieses Diacetat wird von alkoholischem Kali verseift unter Bildung von Essigsäure und einem bei 217—223° siedenden Oel $C_{20}H_{42}O_4$.

Verbindung $C_{24}H_{44}O_4$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 250—255°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Verbindung $C_{28}H_{48}O_3$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung $C_{16}H_{30}O_3$) (PERKIN). — Sehr dickes, gelbliches Oel. Siedet unzersetzt bei 227—229° bei 100 mm.

Ammoniakderivate. 1. **Oxyheptaisobutylidenamin** $C_{28}H_{62}N_6O = N_6(C_4H_8)_7H_6O$. *Bildung.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem koncentrirtem, wässerigem Ammoniak und Verdunsten der gebildeten Oelschicht bei 7—10° (LIPP, *A.* 205, 4). — Ziemlich grofse, hexagonale Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 31°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt alkalisch. Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und NH_3 gespalten. Zerfällt bei rascher Destillation in NH_3, Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin $C_{12}H_{24}N_2$; bei langsamer Destillation bilden sich NH_3, Isobutyraldehyd und Isobutenylbutylidenamin.

Triisobutylidendiamin $C_{12}H_{24}N_2 = C_4H_8{:}N.C_4H_8.N{:}C_4H_8$. *Bildung.* Findet sich als nicht flüchtiger Rückstand bei raschem Destilliren von Oxyheptaisobutylidenamin (LIPP, *A.* 211, 345). $C_{28}H_{62}N_6O = 2C_{12}H_{24}N_2 + 2NH_3 + C_4H_8O$. — Farbloses Oel. Fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber eine schwach alkalische Reaktion. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 153 bis 155°. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 140—150° in NH_3 und Isobutenylbutylidenamin $C_8H_{15}N$. Wird von kochenden Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren bewirken

sofort quantitative Spaltung in NH_3 und Isobutyraldehyd. $C_{12}H_{24}N_2 + 3H_2O = 3C_4H_8O + 2NH_3$. Verbindet sich mit 2 Mol. Blausäure.

Dihydrocyanid $C_{12}H_{24}N_2.2HCN = CN.C_4H_8.NH.C_4H_8.NH.C_4H_8.CN$. Ist im freien Zustande sehr unbeständig. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{26}N_4.2HCl$ erhält man durch Einleiten bei 0° von Salzsäuregas in eine mit (2 Mol.) absoluter Blausäure versetzte Lösung von Triisobutylidendiamin in absolutem Aether (LIPP, *A.* 211, 347). — Das Salz ist krystallinisch, unlöslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Von kaltem Wasser wird es sofort zerlegt in Isobutyraldehyd und Amidoisovaleronitril $CN.C_4H_8.NH_2$.

Isobutenylbutylidenamin $C_8H_{15}N = (CH_3)_2.CH.CH:N.CH:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Triisobutylidendiamin auf 140° (LIPP, *A.* 211, 349). $C_{12}H_{24}N_2 = C_8H_{15}N + C_4H_9N$ (?). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 145—147° bei 715 mm. Fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber eine schwache alkalische Reaktion; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von kochender Kalilauge nicht verändert. Löst sich sehr leicht in Säuren; zerfällt hierbei aber sofort in NH_3 und Isobutyraldehyd. $C_8H_{15}N + 2H_2O = 2C_4H_8O + NH_3$.

Bromid $C_8H_{15}NBr_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom bei 0° in eine Lösung von Isobutenylbutylidenamin in CS_2 (LIPP, *A.* 211, 352). — Aeufserst hygroskopische Prismen. Wird durch Wasser in NH_4Br und flüssigen Bromisobutyraldehyd (?) zerlegt. Bleibt das Bromid etwa drei Monate lang im Paraffinexsiccator stehen, so wird es durch Wasser in NH_4Br, Isobutyraldehyd und festen Bromisobutyraldehyd zerlegt.

Blausäurederivate (LIPP, *A.* 205, 8). 1. **α-Amidoisovaleronitril** $C_5H_{10}N_2 = (CH_3)_2CH.CH(NH_2).CN$. *Darstellung.* Man versetzt 25 g der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit 36 g (30 procentiger) Blausäure unter Abkühlen und schüttelt das Produkt mit 200 g fünfprocentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher Imidoisovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt, dann übersättigt man den salzsauren Auszug mit NH_3 und zieht mit Aether aus. — Gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend NH_3 und geht in Imidoisovaleronitril über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit HCl zunächt in Amidoisovaleriansäure-Amid und dann in Amidoisovaleriansäure über. — $C_5H_{10}N_2.HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $(C_5H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol.

2. **Imidoisovaleronitril** $C_{10}H_{17}N_3 = [(CH_3)_2.CH.CH(CN)]_2.NH$. *Bildung.* Aus der Ammoniakverbindung $C_{28}H_{62}N_6O$ und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaleronitril (LIPP). $2C_5H_{10}N_2 = C_{10}H_{17}N_3 + NH_3$. — *Darstellung.* Die ätherische Lösung des Gemenges von Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch $CaCl_2$ getrocknet und dann mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidonitril ausfällt. — Das salzsaure Salz $C_{10}H_{17}N_3.HCl$ krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in glänzenden Kryställchen. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber davon in HCl und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. Unzersetzt löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Giebt mit $PtCl_4$ ein unbeständiges Doppelsalz. — Uebersättigt man das salzsaure Salz mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen über H_2SO_4 monokline (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809). Prismen absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 52° und krystallisiren aus Aether in langen Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Dem Oele, sowohl wie den Prismen, kommt die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ zu. Das Oel liefert mit HCl dasselbe salzsaure Imidoisovaleronitril, wie die Prismen.

3. **Hydroxyisovaleronitril** $C_4H_8O.CNH$ ist das Nitril der α-Oxyisovaleriansäure $C_5H_{10}O_3$ (s. d. Nitril).

Isobutyraldin $C_{12}H_{25}NS_2$ erhält man beim Sättigen einer wässerigen Lösung der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit H_2S. Ist schwer in Krystallen zu erhalten (PFEIFFER, *B.* 5, 700).

Carboisobutyraldin $C_9H_{18}N_2S_2 = NH_2.CS.S.N(C_4H_8)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von Isobutyraldehyd mit CS_2, unter Zusatz von konc. NH_3 (PFEIFFER, *B.* 5, 701). — Prismen, unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91°.

Isobutylidendiäthyläther $C_8H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Sättigen eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Alkohol mit HCl und Behandeln des Produktes mit Natriumalkoholat (OECONOMIDES, *Bl.* 35, 500). — Siedep.: 134—136°; spec. Gew. = 0,9957 bei 12,4°.

Verbindung $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2.C:CH.O.CH[CH(CH_3)_2].OC_2H_5$ (?). *Bildung.*

Wurde gelegentlich der Darstellung von Isobutylidendiäthyläther erhalten, als ein wasserhaltiges Natriumalkoholat angewendet wurde (OECONOMIDES, *Bl.* 36, 210).

Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 223° bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,9415 bei 0°. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° Aethylchlorid und ein Harz. Nimmt direkt Brom auf.

α-Bromisobutyraldehyd $C_4H_7BrO = (CH_3)_2.CBr.CHO$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von frisch bereitetem Isobutenylbutylidenaminbromid (S. 773) mit Wasser, scheidet sich ein bromhaltiges Oel ab, das in Wasser fast unlöslich ist, stechend riecht und schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung reducirt. Es ist wahrscheinlich Bromisobutyraldehyd (LIPP, *A.* 211, 352). $(CH_3)_2.CH.CH{:}N.CHBr.CBr(CH_3)_2 + 2H_2O = NH_4Br + (CH_3)_2.CH.CHO + (CH_3)_2.CBr.CHO$. Wird obiges Bromid, nach dreimonatlichem Aufbewahren im Paraffinexsiccator, mit Wasser zusammen gebracht, so zerfällt es in NH_4Br, Isobutyraldehyd und

Parabromisobutyraldehyd $(C_4H_7BrO)_x$. Stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (LIPP, *A.* 211, 353). Sublimirt, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt in langen Nadeln. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Bildung von HBr und flüssigem Bromisobutyraldehyd. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, selbst bei Siedehitze. Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Isobutyrbromal-Isobutylalkoholat $C_4H_5Br_3O.C_4H_{10}O$ entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol (HARDY, *J.* 1874, 305).

5. Valeraldehyde $C_5H_{10}O$. 1. Normalvaleraldehyd $CH_3(CH_2)_3.CHO$. *Bildung.* Durch Destillation von normal-valeriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). — Siedep.: 102°.

2. Isovaleraldehyd $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 145). Bei der trockenen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (CHANCEL, *A.* 60, 318; EBERSBACH, *A.* 106, 262; WÜRTZ, *A.* 134, 302; SCHMIDT, *B.* 5, 600). — *Darstellung.* In das 90° warme Gemisch von 500 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 5 l Wasser und 650 g H_2SO_4 werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ab, schüttelt das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit koncentrirtem Natriumdisulfit. Die abfiltrirte und abgepresste Disulfitverbindung wird mit verdünnter H_2SO_4 destillirt (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296).

Siedep.: 92,5°; spec. Gew. = 0,8209 bei 0° (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288), = 0,768 bei 12,5° (SCHRÖDER, *B.* 4, 400). Siedep.: 91,5—92,5° bei 739,5 mm; spec. Gew. = 0,8222 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 678. Spec. Gew. = 0,80405 bei 15°; = 0,79607 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 477). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) = 742,1 Cal (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388). — Festes Aetzkali wandelt bei 0° den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, *B.* 6, 982), das sich nicht mit Natriumdisulfit verbindet und bei der Destillation, unter Wasserabgabe, zerfällt. Man erhält dabei einen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und ein öliges Kondensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$, welches bei 260—290° unzersetzt siedet, sich nicht mit $NaHSO_3$ verbindet und beim Erhitzen mit Alkalien in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd zerfällt; spec. Gew. = 0,895—0,900 (BORODIN, *B.* 5, 481). Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf 240° (BORODIN, *B.* 2, 552) oder mit Zinkspänen auf 180° (RIBAN, *Bl.* 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere Zeit mit Sodalösung stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln $C_{20}H_{42}O_5 = (C_{10}H_{20}O_2)_2.H_2O$ eines Hydrates ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei 70° und verliert bereits bei 100° Wasser, dabei in den öligen polymeren Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die beiden Kondensationsprodukte $C_{10}H_{18}O$ und $C_{20}H_{38}O_3$ (BORODIN, *B.* 6, 983). Den Körper $C_{20}H_{38}O_3$ beobachtele GREINER (*Z.* 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf isovaleriansauren Aethylester. Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORODIN, *J.* 1864, 338; *B.* 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann Abscheidung von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende Wasserstoff, bewirken sekundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, $C_{20}H_{38}O_3$, den Alkohol $C_{10}H_{22}O$ (S. 251), ein bei 250—290° siedendes Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (spec. Gew. = 0,9027 bei 14°; vgl. GREINER, *Z.* 1866, 465), und daneben Isovaleriansäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel $(C_{10}H_{18}O)_n$ (Siedep.: 220—250°) entsteht in gröfserer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleraldehyd (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 242). Trockene Potasche wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 40—50°, wie Aetzkali (GÄSS, HELL, *B.* 8, 369). Es entsteht der

ölige polymere Aldehyd, der bei 180° wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. Kocht man Isovaleraldehyd anhaltend mit trockener Potasche, so erhält man den Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, einen Körper $C_{15}H_{28}O_2$ (Siedep.: 235—240°) und das Kondensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$ (Siedep.: 265—270°), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ u. a. Körper zersetzt wird. BRUYLANTS (*B.* 8, 414) brachte feuchten Isovaleraldehyd mit trockener Potasche zusammen und beobachtete nach einigen Tagen die Bildung von Krystallen $(C_5H_{10}O)_n$. Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.: 83—84°. Bei 108° trat Zersetzung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. für $C_5H_{10}O$ = 3,0) zeigt, dass in der Hitze dieser polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht.

Isovaleraldehyd zerfällt beim Erhitzen mit Aetzkalk (CaO) auf 100° in Isoamylalkohol, Isovaleriansäure, ein Oel $C_7H_{14}O$ (Siedep.: 161—164°; spec. Gew. = 0,835 bei 14°; giebt mit PCl_5 den Körper $C_7H_{14}Cl_2$), das Kondensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$ (FITTIG, *A.* 117, 68 giebt für Letzteres die Formel $C_6H_{12}O$) und wenig des Polymeren $(C_{10}H_{18}O)_n$, vielleicht auch Amylidendiisoamyläther (S. 776). PCl_5 erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid $C_5H_{10}Cl_2$ (S. 179). PCl_3Br_2 giebt $C_5H_{10}Br_2$ (Siedep.: 170—180°) (S. 198).

$C_5O_{10}O.NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$ (LIMPRICHT, *A.* 97, 370).

Salzsaurer Isovaleraldehyd $C_{10}H_{20}Cl_2O = [(CH_3)_2.CH.CH_2.CHCl]_2O$. *Bildung.* Trockenes Salzsäuregas wird in gut gekühlten Isovaleraldehyd geleitet (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Bei 180° siedende Flüssigkeit.

Isovaleraldehydammoniak $C_5H_{10}O.NH_3 + 7H_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).NH_2 + 7H_2O$ (H. STRECKER, *A.* 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd, mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Roher Aldehyd scheidet, nach einiger Zeit, rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 56—58° (LIUBAWIN, *Ж.* 6, 34). Koncentrirtes Aetzkali ist, in der Kälte, ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken schon in der Kälte zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie und bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreies Isovaleraldehydammoniak ist. Liefert mit Blausäure die Base $C_{18}H_{33}N_5$.

Beim Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung, im Rohr auf 130°, entsteht eine ölige, nicht unzersetzt flüchtige **Base** $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$ (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, *Ж.* 6, 39; *B.* 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. = 0,879 bei 22°. — $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$. Krystallkrusten; schmelzen bei 112—115° unter völliger Zersetzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird ein Base $C_{15}H_{31}NO_2$ gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak auf 150° erhielt LIUBAWIN (*Ж.* 5, 99 und 339; *B.* 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Isoamyl- und Isodiamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Oele. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade abdestillirt, aus dem Rückstande durch verdünnte Salzsäure die Basen ausgezogen und die salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt, und das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, das man durch Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat, in Alkohol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure, pikrinsaures Valeritrin $C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ aus. Dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln. Es schmilzt bei 129—130°; 100 Thle. einer Lösung in 95procentigem Alkohol halten bei 17° 0,880 Thle. Pikrat. Das freie **Valeritrin** $C_{15}H_{27}N$ (= $3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O$) ist eine bei 250—260° unzersetzt siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenweise in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind. — $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$. Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 86 bis 88°. — $(C_{15}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Körner.

Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N$ (oder $C_{25}H_{31}N$?) bildet sich in gröfserer Menge, wenn Isovaleraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30—50 Stunden lang auf 100° erhitzt wird. Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base $C_{15}H_{33}NO_3$. Alkohol und NH_3 werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung bei 100° koncentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin $C_{15}H_{29}N.HCl$ löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Isoamyl- und Diisoamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 2,87 Thle. Salz. Es schmilzt nicht bei 180°. Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige Grade niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag mit Pikrinsäure.

Isoamylidenimidsilbernitrat $C_{10}H_{22}N_3O_3Ag = (C_5H_{10}.NH)_2.AgNO_3$. *Bildung.* Man giefst koncentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

Isoamylidenaminsilbernitrat $(C_5H_{10}.NH)_3.AgNO_3$. *Bildung.* Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und $AgNO_3$ (MIXTER, *J.* 1878, 438). — Unlöslich in Wasser, NH_3, Alkohol, Aether; löslich in alkoholischem Ammoniak.

Valeraldin $C_{15}H_{31}NS_2$. *Bildung.* Trockenes Ammoniak wird über Thioisovaleraldehyd geleitet (SCHRÖDER, *B.* 4, 468). — Scheidet sich aus einer Lösung in Aether ölförmig ab (BEISSENHIRTZ, *A.* 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Schmelzp.: 41°. Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus Aether in farrenkrautartigen Blättern. — $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$. Nadeln (BEISSENHIRTZ).

Carbovaleraldin $C_{11}H_{22}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Man schüttelt ein Gemenge von (3 g) CS_2, (5 g) Isovaleraldehyd und überschüssigem wässerigem Ammoniak (SCHRÖDER, *B.* 4, 469). MULDER (*A.* 168, 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thiocarbaminsaurem Ammoniak dar. — Krystallisirt aus Aether in Warzen. Schmelzp.: 115,5—117° (SCH.); 109—109,5° (GUARESCHI, *A.* 222, 311). Unlöslich in Wasser. Dampfdichte bei 100—160° gef. = 60,0 (H = 1), statt 120,3. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid erst eine braune Färbung und dann die blutrothe der Rhodanverbindungen. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entstehen: H_2SO_4, HCN und Isovaleriansäure (GUARESCHI). Beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure wird eine kleine Menge Thiuramdisulfid $(CS_2.NH_2)_2$ gefällt (G.).

Base $C_{18}H_{33}N_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässeriger Blausäure (H. STRECKER, *A.* 130, 220). Beim Versetzen von Isovaleraldehyd mit einer wässerigen Lösung von Cyanammonium (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 507). $3C_5H_{10}O + 3CNH + 2NH_3 = C_{18}H_{33}N_5 + 3H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 61—62° (L.). Leicht löslich in Aether. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Leucin. — $C_{18}H_{33}N_5.HCl$. Wird beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base in seideglänzenden Nadeln gefällt (ST.). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure.

Tetrahydroxyisoamylidenphosphoniumjodid $C_{20}H_{44}PO_4J = (C_5H_{10}O)_4.PH_4J = (C_4H_9.CH.OH)_4.PJ$. *Bildung.* Man übergiefst, bei 0°, 11 g PH_4J mit 30 g Isovaleraldehyd, giebt nach einiger Zeit das dreifache Volumen Aether hinzu und lässt die Lösung über H_2SO_4 verdunsten. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mit Aether gewaschen (GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 33). Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 119°.

Uebergiefst man das Jodid mit (1 Mol.) Kali und schüttelt mit Aether aus, so erhält man ein Gemenge der **Verbindungen** $C_{15}H_{33}PO_3$ und $C_{15}H_{35}PO_4$. Durch Krystallisation aus Aether lässt sich daraus das **Trihydroxyisoamylidenphosphoniumhydrat** $C_{15}H_{35}PO_4 = (C_4H_9.CH.OH)_3PH.OH$ isoliren. Dasselbe bildet mikroskopische Prismen, schmilzt bei 125—126° und löst sich nicht in Wasser.

Amylidendimethyläther $C_7H_{16}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OCH_3)_2$ bildet sich, neben viel des Diisoamyläthers, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Siedep.: 124°; spec. Gew. = 0,852 bei 10°.

Amylidendiäthyläther $C_9H_{20}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Siedep.: 158,2°; spec. Gew. = 0,835 bei 12°.

Amylidendiisoamyläther $C_{15}H_{32}O_2 = C_4H_9.CH(OC_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, *J.* 1864, 486). — Siedep.: 240—255°; spec. Gew. = 0,849 bei 7°.

Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Isovaleraldehyd (?).

Amylidenäthylisoamyläther $C_{12}H_{26}O_2 = C_4H_9.CH(OC_2H_5).OC_5H_{11}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREINER, *Z.* 1866, 465). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,875 bei 13°.

Isovaleroglyceral $C_8H_{16}O_3 = C_3H_5(OH)O_2.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei 170—180° (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 127). — Siedep.: 224 bis 228°; spec. Gew. = 1,027 bei 0°. Zersetzt sich an feuchter Luft.

Essigsaurer Isovaleraldehyd (Isoamylidendiacetat) $C_9H_{16}O_4 = C_4H_9.CH(O.C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 200° (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

Isovaleraldehyd-Acetylchlorid (Chlorisoamylacetat) $C_7H_{13}ClO_2 = C_2H_3O_2.$

$CHCl.C_4H_9$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 118—128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam zersetzt.

Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch befindlichen, Isovaleraldehyd, so entsteht **Monochlorvaleraldehyd** C_5H_9ClO. Derselbe ist flüssig, Siedep.: 134—135°; spec. Gew. = 1,108 bei 14°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äufsere Abkühlung ein, so resultirt **Dichlorvaleraldehyd** $C_5H_8Cl_2O$ — flüssig; Siedep.: 147°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (KÜNDIG, *A.* 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen auf 145° unterstützt, so bildet sich der **Körper** $C_{10}H_{12}Cl_6O$. Derselbe bildet eine bei 203—204° siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt NaCl und ein Oel $C_{10}H_{10}Cl_4O$, das bei 208 bis 210° siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° (SCHRÖDER).

Schwefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte, wässerige Lösung von Isovaleraldehyd ein. Man erhält den widerlich riechenden **Thioisovaleraldehyd** $C_5H_{10}S$, der sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Aether und daraus in asbestartigen Krystallen anschiefst. Schmelzp.: 69°. Dampfdichte (gef. 50,76 für H = 1) entsprechend der Formel $C_5H_{10}S$. Ein isomerer **Thioisovaleraldehyd** $C_5H_{10}S$ entsteht bei zehnstündigem Erhitzen von 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250° (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574). $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$ (Isovaleriansäure). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114—115°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Schwefel auf 250° entsteht aufserdem eine bei 250—300° siedende Flüssigkeit, aus der sich, in der Kälte, hellgelbe **Prismen** $C_5H_6S_3$ absetzen, die bei 94,5° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether lösen und sublimirbar sind (BARBAGLIA, *B.* 17, 2654).

Selenisovaleraldehyd $C_5H_{10}Se$ ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, *B.* 4, 402).

3. Aldehyd der Methyläthylessigsäure $CH_3.CH(C_2H_5).CHO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylvaleryläther $C_5H_9O.C_2H_5$ mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° (ELTEKOW, *B.* 10, 706). Beim Behandeln von Tiglinsäurealdehyd C_5H_8O mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123). — Siedep.: 85° (E.); 90—92° (H.).

6. Aldehyde $C_6H_{12}O$. 1. Normalcapronaldehyd $CH_3(CH_2)_4.CHO$. *Bildung.* Durch Destillation von 10 Thln. Calciumcapronat mit 7¼ Thln. Calciumformiat (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 130). — Siedep.: 127,9° (kor.); bei 737,6 mm; spec. Gew. = 0,8498 bei 0°, = 0,8335 bei 20°; = 0,8208 bei 40°. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

Trichlorcapronaldehyd (Hexylchloral) $C_6H_9Cl_3O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Butyrchloral (PINNER, *B.* 10, 1052). — Flüssig. Siedep.: 212—214°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch starke Basen nach der Gleichung: $C_6H_9Cl_3O + 2NaOH = C_5H_8Cl_2 + NaCl + Na.CHO_2 + H_2O$. Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

2. Isobutylessigsäurealdehyd $(CH_3)_2.CH.(CH_2)_2.CHO$. *Bildung.* Aus isobutylessigsaurem und ameisensaurem Calcium (ROSSI, *A.* 133, 178). — Aromatisch-riechende Flüssigkeit. Siedep.: 121° bei 743 mm.

3. Methylpropylacetaldehyd $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH)_3.COH$. *Bildung.* Bei vierwöchentlichem Stehen eines Gemenges von 25 g Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$, 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60 procentiger Essigsäure in der Kälte (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 23). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, destillirt und rektificirt das Destillat, nach dem Neutralisiren mit $CaCO_3$. Das Uebergegangene wird destillirt, das unter 160° Uebergegangene mit $NaHSO_3$ geschüttelt und die abgehobene Disulfitlösung mit Na_2CO_3 zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 116° (kor.) bei 737 mm. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Methylpropylessigsäure.

Dibrommethylpropylacetaldehyd $C_6H_{10}Br_2O = CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).CHO$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Brom in stark gekühltes Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O$ (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 19). — Schweres Oel von zu Thränen reizendem Geruch. Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande. Reducirt schon in der Kälte Chromsäurelösung, dabei HBr abspaltend.

$C_6H_{10}Br_2O.NaHSO_3 + 3H_2O$. Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

7. Aldehyd $C_7H_{14}O$.

Oenanthaldehyd (Oenanthol) $CH_3.(CH_2)_5CHO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Ricinusöl (BUSSY, *A.* 60, 246). — *Darstellung.* Ricinusöl (500 g) wird aus einer 2½ l fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen (SCHIFF, *Z.*

1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand gießt man weg. Das Destillat wird rektificirt und das bei 90—180° Siedende mit einer Lösung von $NaHSO_3$ (durch Sättigen von 500 g krystallisirter Soda, in 300 g H_2O gelöst, mit SO_2 bereitet) geschüttelt, auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Hinzufügen von 100—150 g H_2O durch einen Wasserbadtrichter filtrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfit wird abfiltrirt, scharf gepresst und mit Sodalösung destillirt. Die übergegangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glaubersalz und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im luftverdünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, *B.* 10, 2035). Ausbeute: 12 % vom Ricinusöl (JOURDAN, *A.* 200, 102).

Flüssig. Siedep.: 44,4° bei 8,96 mm; 58° bei 24,3 mm; 66,9° bei 41 mm; 73,2° bei 58,36 mm; 79,3° bei 86 mm; 155° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 92). Siedep.: 149—150° bei 720 mm (E., S.), 155—156°; spec. Gew. = 0,827 bei 17° (BOUIS, *J.* 1855, 524). Siedep.: 154,2—154,5° bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 28). Spec. Gew. = 0,8231 bei 15°; = 0,8128 bei 30°; = 0,8099 bei 35° (PERKIN, jun., *B.* 15, 2802). Siedep.: 152,2—153,2° (kor.); spec. Gew. = 0,82264 bei 15°; = 0,81578 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 477). Koncentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein unter Bildung von Kaliumönanthylat und Kondensationsprodukten. Festes Aetzkali polymerisirt bei 0° das Oenanthol; es entsteht eine feste krystallinische und eine ölige Form. Beide geben bei der Destillation Oenanthol und die Kondensationsprodukte $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$ (BORODIN, *B.* 5, 481; 6, 982). TILLEY (*A.* 67, 109) erwärmte Oenanthol mit Aetzkali auf 120° und erhielt dabei ein Oel $C_{14}H_{28}O$, das bei 260° unter Zersetzung siedete. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung (mit 1½ % KHO) entstehen Oenanthylsäure, die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ und die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{50}O$, nebst höheren Kondensationsprodukten (PERKIN, *B.* 15, 2806). Auch mit Chlorzink, das heftig einwirkt, entstehen die Aldehyde $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{50}O$ (P.). — Oenanthol, mit trockner Pottasche in Berührung, liefert festes, polymeres Oenanthol. Auch Koncentrirte Salpetersäure wandelt bei 0° das Oenanthol in eine polymere, krystallisirte Form (Metönanthol) um (BUSSY). Diese siedet über 230° und wird von Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen, außer Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe C_7H_{14} (Siedep.: 95—100°), C_8H_{16} (Siedep.: 122—125°), C_9H_{18} (Siedep.: 144 bis 146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und Oenanthaceton $C_{13}H_{26}O$ (FITTIG, *A.* 117, 76). Chlor erzeugt mit Oenanthol ein dickflüssiges, nicht unzersetzt flüchtiges Oel $C_7H_{11}Cl_3O$ (WILLIAMSON, *A.* 61, 44). PCl_5 bildet Oenanthylidenchlorid $C_7H_{14}Cl_2$ (S. 180); PCl_3Br_2 bildet $C_7H_{14}Br_2$ (S. 200). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsaure Lösung von Oenanthol entstehen: Heptylalkohol, der Alkohol $C_{14}H_{28}O$ und der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Oenanthollösung werden gebildet: Oenanthsäure, Heptylalkohol, der Aldehyd $C_{14}H_{28}O$ und ein Körper $C_{21}H_{40}O$ (W. PERKIN, *Soc.* 43, 67).

Oenantholhydrat $C_7H_{14}O + \frac{1}{2}H_2O$ (BUSSY). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5—6° campherartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O.NaHSO_3 + H_2O$ (BERTAGNINI, *A.* 85, 278). Krystallisirt aus Weingeist in Blättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit $BaCl_2$ einen Niederschlag $(C_7H_{13}SO_3)_2Ba$ (MENDELEJEW, *A.* 110, 241) und dieser mit H_2SO_4 die freie, sehr unbeständige Oenantholschwefligsäure $C_7H_{14}O.SO_2$ (?). Diese entsteht auch beim Einleiten von SO_2 in wässeriges Oenanthol.

Polyönanthaldehyd $(C_7H_{14}O)_4$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Oenanthol mit K_2CO_3 (BRUYLANTS, *B.* 8, 415). — *Darstellung.* Man erwärmt 100 g Oenanthol mit 20 g trockner Potasche fünf bis sechs Stunden lang auf 40—45°, wäscht das Produkt mit Wasser von 70° und bringt das erhaltene Oel über H_2SO_4. Die erstarrte Masse wird abgesogen, abgepresst und durch Anfeuchten mit Aether und Pressen gereinigt (PERKIN, *Soc.* 43, 80).

Krystalle. Schmelzp.: 52—53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn u. s. w., krystallisirt aber aus diesen Lösungen nicht aus. Zersetzt sich oberhalb 115°. Zerfällt bei der Destillation in Oenanthol, Wasser, den Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ und das Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$. Die Zersetzung erfolgt hauptsächlich nach der Gleichung: $(C_7H_{14}O)_4 = 2C_7H_{14}O + C_{14}H_{26}O + H_2O$. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt kein Brom auf. Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Natrium: Heptylalkohol und ein bei 297—300° siedendes Oel $C_{21}H_{44}O_2$, das bei —20° nicht erstarrt und sich nicht direkt mit Brom verbindet.

Kondensationsprodukt $C_{28}H_{54}O_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim langsamen Destilliren von Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 82; BORODIN, *B.* 5, 481;

6,982). — Gelbliches, unangenehm riechendes Oel, das bei — 10° nicht erstarrt. Siedep.: 330—340° bei 250 mm (P.). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

Oenantholammoniak $C_7H_{14}O.NH_3$. *Darstellung.* 150 g wässeriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen mit 80 g Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über H_2SO_4 getrocknet (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176. 343). — Trockenes NH_3 in wasserfreies Oenanthol geleitet scheidet öliges Hydrönanthamid (Triönanthylidendiamin) $(C_7H_{14})_3N_2$ ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit Säuren verbindet (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so entsteht Triönanthoxaldin $C_{21}H_{41}NO$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°: Tetrönanthoxaldin $C_{28}H_{53}NO$. Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Oele, die sich nicht mit Säuren verbinden (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 24).

Oenanthothialdin $C_{21}H_{43}NS_2$. *Darstellung.* Reines Oenanthol wird mit koncentrirtem wässerigem, farblosem Schwefelammonium geschüttelt (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 33). — Farbloses Oel, spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. Einsäurige Base. — $C_{21}H_{43}NS_2.HCl$. Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässeriger Blausäure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril $C_8H_{16}N_2$ und Imidocaprylonitril $C_{16}H_{29}N_3$. Nur das erstere löst sich in verdünnter Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 111).

Diisoamyldiönanthylidenamin $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_5H_{11})_2N_2$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Oenanthol (SCHIFF, *A.* 140, 93). — Nicht unzersetzt siedendes, gelbes Oel ohne basische Eigenschaften.

Tetrahydroxyönanthylidenphosphoniumjodid $C_{28}H_{60}PO_4J = (C_7H_{14}O)_4.PH_4J = (C_6H_{13}.CH.OH)_4.PJ$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten bei 0° (GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 40). Man reinigt das Produkt durch Waschen mit Aether.

Dünne, mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 120—122°. Unlöslich in Wasser und in kaltem Chloroform, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Diheptylenoxysulfid $C_{14}H_{28}OS = O(C_7H_{14})_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in Oenanthol, in welchem vorher 1 % PCl_5 aufgelöst wurde (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 35). — Flüssig. Siedep.: 200—250°; spec. Gew. = 0,875 bei 23°.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet beim Sättigen mit HCl ein Oel $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$ ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser zersetzt und liefert bei der Destillation: C_2H_4, HCl, C_2H_5Cl, H_2O, einen Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ (Siedep.: 240°), C_7H_{14} (Siedep.: 90—100°), $C_{14}H_{26}$ (Siedep.: 240—260°), $C_{14}H_{22}$ (Siedep.: 320—330°) und $(C_7H_{10})_n$ (Rückstand bei 320°) (SCHIFF, *Z.* 1870, 74).

8. Aldehyde $C_{10}H_{20}O$.

1. Caprinaldehyd $CH_3.(CH_2)_8.CHO$. *Darstellung.* Man destillirt ein inniges Gemisch von Baryumcaprinat und Baryumformiat, unter möglichst vermindertem Druck bei allmählich gesteigerter Hitze (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 106° bei 15 mm.

2. Isocaprinaldehyd. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isocaprinalkohol (S. 251) (BORODIN, *J.* 1870, 680). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 169° (kor.) bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Verwandelt sich durch CrO_3 oder beim Schmelzen mit Kali in sogen. Isocaprinsäure $C_{10}H_{18}O_2$ (*B.* 5, 481).

9. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$. *Darstellung.* Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- oder Baryumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1414). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5; Siedep.: 142—143° bei 22 mm und 184—185° bei 100 mm.

10. Aldehyde $C_{14}H_{28}O$. 1. Myristinaldehyd. *Bildung.* Durch Destillation von myristinsaurem Baryum mit Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; Siedep.: 168—169° bei 22 mm; 214—215° bei 100 mm.

2. Diönanthaldehyd (Amylheptylacetaldehyd) $(C_5H_{11})CH_2(C_7H_{15}).CHO$. *Bildung.* Entsteht, neben Oenanthsäure, Heptylalkohol und der Verbindung $C_{21}H_{40}O$, beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (W. PERKIN, *Soc.* 43, 71). $2C_7H_{14}O + H_2 = C_{14}H_{28}O + H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt, innerhalb vier bis fünf Tagen, in eine Lösung von 450 g Oenanthol in $1^1/_2$—2 l Aether 200—210 g Natrium ein, destillirt die ätherische Lösung erst aus dem Wasserbade und dann im Kohlensäurestrome. Der bei 250—300° übergehende Antheil wird im Kohlensäurestrome rektificirt und die bei 255—280° siedende Portion auf — 20° abgekühlt. Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Aether um.

Grofse, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 266—268°. Spec. Gew. = 0,8274 bei 30°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Verbindet sich sehr langsam mit $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, oxydirt sich aber, in festem Zustande, sehr langsam an der Luft. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit CrO_3 und Essigsäure: CO_2, Capronsäure und Oenanthsäure. Mit Ag_2O entstehen Capronsäure, Oenanthsäure und Diönanthsäure $C_{14}H_{28}O_2$. Wird von Zink und Eisessig in den Alkohol $C_{14}H_{30}O$ übergeführt.

11. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$. *Bildung.* Durch Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100°. Wenig löslich in kaltem Aether. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten; reducirt Silberlösung.

Durch Oxydation von Cetylalkohol mit Chromsäuregemisch stellte FRIDAU (*A.* 83, 23) Palmitinaldehyd dar, der undeutlich krystallisirte und bei 46—47° schmolz (vgl. DOLLFUS, *A.* 131, 287). Es lösten von demselben 100 Thle.:

	Alkohol (84°/₀)	Alkohol (98°/₀)	Aether
bei 16°	0,23	0,64	16 Thle.
bei Siedehitze	4	12	—

12. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$. *Bildung.* Durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1417). — Bläulich schillernde Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22 mm; 259—261° bei 100 mm.

B. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$.

Die Aldehyde der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen durch Wasserentziehung aus den gesättigten Aldehyden $C_nH_{2n}O$, und zwar am einfachsten durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ mit einer wässerigen Lösung von Natriumacetat. Hierbei tritt das Sauerstoffatom des einen Aldehydes mit dem Wasserstoff des am Aldehydreste —CHO befindlichen Kohlenstoffatomes in Verbindnng. $CH_3.CH_2.CHO + CH_3.CH_2.CHO = CH_3.CH_2.CH:C(CH_3).CHO + H_2O$. — Verhalten der Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ gegen Anilin s. Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$.

1. Akrylaldehyd (Akroleïn) $C_3H_4O = CH_2:CH.CHO$ (REDTENBACHER, *A.* 47, 113). *Bildung.* Aus Glycerin durch Wasserentziehung. $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH) = CH_2:C:CH(OH) + 2H_2O = CH_2:CH.CHO + 2H_2O$. Daher auch bei der trocknen Destillation der Fette (REDTENBACHER). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Chromsäuregemisch oder Platinmohr (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 291). Beim Behandeln eines Gemisches von Epichlorhydrin und Methyljodid mit Natrium (CARSTANJEN, *B.* 5, 810). $C_3H_5ClO + CH_3J + Na_2 = C_3H_4O + NaCl + NaJ + CH_4$. Bei der Destillation von Acetonbromid $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, 310); aus Dijodaceton und AgCy (SIMPSON, *Z.* 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. Aethylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (E. v. MEYER, *J. pr.* [2] 10, 113). — *Darstellung.* Man erhitzt in einem Kolben von 1½ l Inhalt 50 g gut entwässertes Glycerin mit 100 g $KHSO_4$ und fängt das Destillat in einer im Kältegemisch befindlichen Vorlage auf. Dasselbe wird in einen Scheidetrichter gebracht und die untere, wässerige Schicht abgelassen. In den noch warmen Kolben bringt man wieder 50 g Glycerin und 100 g $KHSO_4$ und verfährt wie vorhin. Dasselbe Verfahren kann etwa sechsmal wiederholt werden. Dann destillirt man alle wässerigen Schichten aus dem Wasserbade ab und fügt das gewonnene Akroleïn zu dem direkt abgehobenen hinzu. Das Akroleïn wird mit PbO geschüttelt, abdestillirt und das Destillat durch $CaCl_2$ entwässert (ROMBURGH, *Bl.* 36, 550; vgl. ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 180). Bei der Darstellung von Akroleïn ist vor allem dafür Sorge zu tragen, dass alle Vorlagen möglichst kalt gehalten werden (durch Eis, resp. Eis und NaCl) und alles Wasser rasch entfernt wird (durch wasserfreien Kupfervitriol) (WAGNER, *Ж* 16, 317).

Aeufserst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 52,4°. Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) Harz (Disakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst (REDTENBACHER). Oxydirt sich leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu CO_2 und Ameisensäure (CLAUS, *A. Spl.* 2, 118). Wird von Zink

und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon $C_6H_{10}O_2$ reducirt. PCl_5 erzeugt Allylidenchlorid $C_3H_4Cl_2$, neben isomerem β-Epidichlorhydrin und β-Chlorpropylidenchlorid $C_3H_5Cl_3$. Verbindet sich mit trocknem Salzsäuregas zu β-Chlorpropionsäurealdehyd. Salzsäuregas in ein Gemisch von Akroleïn und absolutem Alkohol geleitet, bildet Diäthylchlorhydrin $C_3H_5Cl(OC_2H_5)_2$ (ALSBERG, *J.* 1864, 495).

Polymere Modifikationen. 1. Metakroleïn $(C_3H_4O)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Chlorpropionsäurealdehyd (salzsaures Aroleïn) mit gleich viel festem Kali (nicht Natron) (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 6). — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.: 50° (G., C.); 45—46° (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 24). Dampfdichte = 5,9 (ber. = 5,8) (GR., AD.). Geht beim Destilliren zum Theil in Akroleïn über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt sehr wenig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. Trocknes Salzsäuregas verbindet sich mit Metakroleïn zu β-Chlorpropionaldehyd; beim Erwärmen mit wässeriger koncentrirter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akroleïn über. PCl_5 erzeugt Allylidenchlorid $C_3H_4Cl_2$. Nimmt direkt Brom auf unter Bildung des Aldehyds $(C_3H_4Br_2O)_x$ (s. S. 768).

2. Disakryl (siehe oben).

3. Akroleïnharz. Durch achttägiges Erhitzen von Akroleïn mit 2—4 Vol. Wasser auf 100° wird ein braunes Harz gebildet, das bei 60° zu schmelzen beginnt (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 10). Es löst sich nicht unbedeutend in heifsem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Entwickelt bei 100° Akroleïn.

4. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$. *Bildung.* Aus Akroleïn und alkoholischem Kali; auch durch wässeriges Kali oder Ag_2O und Akroleïn (CLAUS, *A. Spl.* 2, 120). — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Aether. Reagirt schwach sauer. — $Na.C_{18}H_{23}O_6$. Braun, amorph. — $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$. Gelber, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich, es wird durch CO_2 zersetzt.

Sulfoakroleïnschwefligsaures Natrium $C_3H_4O.2Na.HSO_3 = CH_3.CH(NaSO_3).CH(OH)(NaSO_3)$. *Bildung.* Aus Akroleïn und $NaHSO_3$ (MÜLLER, *B.* 6, 1445). — Krystallwarzen; entwickelt mit Säuren SO_2, aber kein Akroleïn. Durch NH_3 und $BaCl_2$ wird nur die Hälfte der schwefligen Säure als $BaSO_3$ gefällt; gelöst bleibt der Aldehyd der α-Sulfopropionsäure (Akroleïnsulfonsäure). Natriumamalgam führt die sulfoakroleïnschweflige Säure in Oxypropansulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu α-Propionsulfonsäure.

Akroleïnammoniak $C_6H_9NO + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus Akroleïn und NH_3 (REDTENBACHER, *A.* 47, 122; HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 43). — *Darstellung.* Die Dämpfe des rohen Akroleïns werden in koncentrirtes wässeriges Ammoniak geleitet, das überschüssige Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Aetheralkohol gefällt (CLAUS, *A.* 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht in kaltem Alkohol oder Aether, schwer in heifsem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. Zerfällt bei der trocknen Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, *A.* 158, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, *A.* 155, 283). Akroleïnammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen, braunen Salzen.

$(C_6H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

Akrothialdin $C_9H_{13}NS_2 + 5H_2O$. *Bildung.* Aus Akroleïn und wässerigem Ammoniumsulfhydrat, bei 0° (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 29). — Undeutlich krystallinisch. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich in CS_2. Verliert im Vakuum $2H_2O$.

Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$. *Bildung.* Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und wässeriger Akroleïnlösung (MULDER, *A.* 168, 237). — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Akroleïnalkoholat $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH).OC_2H_5$ s. β-Chlorpropionaldehyd S. 768.

Metakroleïnalkoholat $C_{11}H_{18}O_4$ s. β-Chlorpropionaldehyd S. 768.

Akroleïnäthylchlorid $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$ (Siedep.: 115—120°) und **Akroleïnacetal** $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$ (Siedep.: 140—145°) entstehen bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Allylidenchlorid $CH_2:CH.CHCl_2$ bei 120° (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 181).

Akroleïnacetat $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4O.C_4H_6O_3$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Essigsäureanhydrid bei 100° (HÜBNER, GEUTHER, *A.* 114, 47). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,076 bei 22°.

Akroleïnacetylchlorid $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Acetylchlorid bei 100° (ARONSTEIN). — Siedep.: 140—145°.

Polymeres Bromakroleïn $(C_3H_3BrO)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des amorphen Umwandlungsproduktes von Dibrompropionaldehyd $(C_3H_4Br_2O)_x$ (aus Metakroleïn und Brom) mit Natriumalkoholat in der Kälte (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 137).

Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Geruchlos. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume H_2O und H_2SO_4) in gewöhnliches Bromakroleïn um. Liefert beim Erhitzen mit Natriumalkoholat die

Verbindung $C_9H_7BrO_3$. Kleine Nadeln. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in Wasser, die wässerige Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen und mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung einen gelben Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt (GRIMAUX, ADAM).

2. **α-Crotonaldehyd** $C_4H_6O = CH_3.CH:CH.CHO$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd durch Kondensation, unter Wasseraustritt, vermittelst Salzlösungen („Aldehydäther", LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117), $ZnCl_2$ („Akraldehyd", BAUER, *A.* 117, 141) oder wenig Salzsäure, $COCl_2$ u. s. w. (KEKULÉ, *A.* 162, 92). Daher auch im Vorlaufe des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75). Bei der Destillation einer Lösung von Bromäthylen C_2H_3Br in koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 369). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 687; *Ж.* 11, 74). Aldol zerfällt bei der Destillation wesentlich in Crotonaldehyd und Wasser (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO = C_4H_6O + H_2O$. — *Darstellung.* Man setzt zu reinem Aldehyd sehr wenig $ZnCl_2$ und einige Tropfen Wasser und erhitzt 1—2 Tage lang auf 100°. Der unveränderte Acetaldehyd wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das mit dem Crotonaldehyd übergangene Wasser giebt, für sich destillirt, noch etwas Crotonaldehyd. — Man erhitzt 24 Stunden lang 10 Vol. Acetaldehyd mit 1 Vol. koncentrirter, wässeriger Natriumacetatlösung auf 100° (LIEBEN, Zeisel, *M.* 1, 820). — Man erhitzt Aldol im Oelbade auf 140° und entwässert den überdestillirten Crotonaldehyd über K_2CO_3 (NEWBURY, *Am.* 5, 112). — Anfangs obstartig, dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 104—105°; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silberoxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht β-Chlorbuttersäurealdehyd. PCl_5 erzeugt Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2$ (Siedep.: 125—127°; S. 185). Verbindet sich mit Brom zu Dibrombuttersäurealdehyd $C_4H_6Br_2O$, einem Oele, das bei —35° nicht erstarrt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Crotonaldehyd liefert mit $NaHSO_3$ eine ziemlich lösliche, krystallinische Verbindung, aus welcher, durch Soda, der Crotonaldehyd nicht wieder abgeschieden wird (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 821). Liefert mit NH_3 bei 100° Tricrotonylenamin. Bei —20° entsteht mit Ammoniakgas eine Base $C_8H_{16}N_2O$ (COMBES, *J.* 1883, 650). Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; mit Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol C_4H_8O (LIEBEN, ZEISEL).

Tricrotonylenamin $C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *Bl.* 34, 486). $3C_4H_6O + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 3H_2O$. Aus Aldol und NH_3 bei 140—180° (WÜRTZ). $3C_4H_8O_2 + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$. — *Darstellung.* Man giefst Crotonaldehyd in überschüssiges, koncentrirtes, abgekühltes Ammoniak und erhitzt dann das Gemenge, im Rohr, auf 100°. Der Röhreninhalt wird koncentrirt und die ausgeschiedene Base aus Wasser umkrystallisirt. — Glänzende, orthorhombische Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und verflüchtigt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Abscheidung von NH_3. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol. Verharzt beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Bildung von NH_4Cl. — Die Salze krystallisiren nur aus sauren Lösungen gut. — $C_{12}H_{24}N_4.3HCl$. Hexagonale Prismen; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{12}H_{24}N_2.3HCl.2PtCl_4$. Orangerothe Krystallmasse; — $(C_{12}H_{24}N_4.4HCl)_2.3PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{24}N_4.3HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Feine Nadeln; — $C_{12}H_{24}N_4.4HCl.AuCl_3$; — $(C_{12}H_{24}N_4.4HCl)_2.5AuCl_3$. Orangerothe Krystalle. — $C_{12}H_{24}N_4.3NHO_3$. Hexagonale Prismen.

Crotonaldehydäthylchlorid $C_4H_6O.C_2H_5Cl = CH_3.CH:CH.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorbutylen $C_4H_6Cl_2$ mit alkoholischem Kali, neben C_4H_5Cl (KEKULÉ, *A.* 162, 99). — Siedep.: 133—135°.

Essigsaurer Crotonaldehyd $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, *Ж.* 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: 205—210°, 150—160° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14°. Identisch mit zweifach-essigsaurem Aldol (?). Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure.

α-Chlorcrotonaldehyd $C_4H_5ClO = CH_3.CH:CCl.CHO$. *Bildung.* Entsteht, neben Butyrchloral, bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Aldehyd (PINNER, *A.* 179, 31). Beim Erhitzen von Chloracetaldehydhydrat $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O$ mit Acetaldehyd und einem Tropfen rauchender Salzsäure auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 531). — Flüssig. Siedep.: 147—148°. Verbindet sich mit Chlor zu Butyrchloral; mit Brom, in der Kälte, zu Chlordibrombutyraldehyd. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombutyraldehyd $C_4H_4ClBr_3O$ (PINNER, *B.* 8, 1323).

αγ-Dichlorcrotonaldehyd $C_4H_4Cl_2O = CH_2.Cl.CH:CCl.CHO$. *Bildung.* Bei fünfzehnstündigem Erhitzen von reinem Chloracetaldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100° (NATTERER, *M.* 4, 540). — *Darstellung.* Die abgeschiedene wässerige Schicht, welche Chloracetaldehyd enthält, wird entfernt und das zurückbleibende Oel, nach dem Waschen mit Wasser, im Vakuum destillirt. In die durch Eis gekühlte Vorlage bringt man etwas Wasser, wäscht das überdestillirte Oel mit Wasser und trocknet es durch Durchleiten von CO_2, bei gelinder Wärme, im Vakuum. Das getrocknete Oel wird im Vakuum, im Kohlensäurestrome, fraktionnirt und der bei 86—87° (bei 18 mm) siedende Antheil besonders aufgefangen.

Bleibt bei — 30° flüssig. Siedep.: 86—87° bei 18 mm. Destillirt nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Fast unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Verharzt beim Kochen mit Kalilauge. Verbindet sich direkt mit HCl, Brom, $NaHSO_3$. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloressigsäure und Oxalsäure oxydirt. Bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, in der Kälte, entstehen Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol C_4H_8O. Liefert mit Zinkäthyl Dichloräthylenbutylalkohol $C_6H_{10}Cl_2O$.

$C_4H_4Cl_2O$. $NaHSO_3 + 3$ oder $4H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Guajol (Tiglinaldehyd) $C_5H_8O = CH_3.CH:C(CH_3).COH$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation des Guajakharzes (VÖLCKEL, *A.* 89, 346). Beim Behandeln eines Gemenges von Acetaldehyd und Propionaldehyd mit wasserentziehenden Mitteln (LIEBEN, ZEISEL, *B.* 14, 932). Wurde von HERZIG (*M.* 3, 120) als Tiglinaldehyd erkannt.

Flüssig. Siedep.: 118° (HLASIWETZ, *A.* 106, 380). Spec. Gew. = 0,871 bei 15° (V.). Riecht bittermandelölartig. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, mit Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich an der Luft zu Tiglinsäure. Wird von CrO_3 zu Essigsäure und von HNO_3 zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung eine krystallisirte Verbindung, aus welcher durch Soda kein Guajol wiedergewonnen werden kann, wohl aber durch unvollständiges Neutralisiren mit Baryt (HERZIG, *M.* 3, 119). Liefert beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure einen Aldehyd $C_5H_{10}O$, die Alkohole $C_5H_9.OH$, $C_5H_{11}.OH$ und Pentenylglycerin.

4. Methyläthylakroleïn $C_6H_{10}O = C_2H_5.CH:C(CH_3).CHO$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen (in Röhren) von 1 Vol. Propionaldehyd mit 1 Vol. Natriumacetatlösung (46% wasserhaltiges Salz enthaltend) auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 16). Man destillirt das Produkt und fraktionnirt das Destillat in einer Kohlensäureatmosphäre. Es wird durch Schütteln mit Wasser und $CaCO_3$ von einem Säuregehalt befreit, dann über $CaCl_2$ entwässert und im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome rektificirt.

Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137,3° (kor.) bei 758,6 mm. Spec. Gew. = 0,8577 bei 20°. Fast unlöslich in Wasser. Oxydirt sich an der Luft, dabei CO_2, Methylpropylketon $CH_3.CO.C_3H_7$, Methyläthylakrylsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Dioxycapronsäure $C_6H_{12}O_4$ und eine Säure $C_6H_{10}O_3$ liefernd. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Ag_2O oder mit Chromsäuregemisch. Löst sich unter Erwärmen in Natriumdisulfitlösung, kann aber aus der Lösung nicht durch Soda abgeschieden werden. Liefert mit HCl ein höchst unbeständiges Additionsprodukt $C_6H_{11}ClO$. Nimmt direkt Brom auf unter Bildung des Aldehyds $C_6H_{10}Br_2O$. Liefert beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure Methylpropylacetaldehyd $C_6H_{12}O$, Methylpropylcarbincarbinol $C_6H_{14}O$ und Methyläthylallylalkohol $C_6H_{12}O$. Beim Einleiten von Ammoniakgas in den Aldehyd fällt ein festes Additionsprodukt aus, das aber rasch Wasser verliert und verschwindet. Erhitzt man nun das Rohprodukt auf 140°, so wird Parvolin $C_9H_{13}N$ gebildet (A. WAAGE, *M.* 4, 725).

Derselbe (?) Aldehyd $C_6H_{10}O$ entsteht beim Erwärmen auf 100° von Allylalkohol mit Schwefelsäure (von 20%) oder mit Salzsäure (von 10%) (SOLONINA, *Ж.* 17, 145). — Flüssig. Siedep.: 135—138°. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

5. Aldehyde $C_8H_{14}O$. 1. α-Diisobutylenaldehyd. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und koncentrirter, wässeriger Lösungen von Natriumacetat auf

150° (FOSSEK, *M.* 2, 616). $2C_4H_8O = C_8H_{14}O + H_2O$. Wird durch Destillation mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten, weniger flüchtigen Polyisobutyraldehyd $(C_4H_8O)_2$ getrennt.

Flüssig. Riecht angenehm esterartig. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 149—151°. Oxydirt sich an der Luft, dabei die Säure $C_8H_{14}O_2$, Essigsäure und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure liefernd. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isobuttersäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallisirte Verbindung. Nimmt, in CS_2 gelöst, zwei Atome Brom auf; das resultirende Additionsprodukt $C_8H_{14}Br_2O$ bildet mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

2. β-Diisobutylenaldehyd. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von trocknem Salzsäuregas in Isobutyraldehyd (OEKONOMIDES, *Bl.* 36, 209). — Angenehm riechendes, dickflüssiges Oel. Siedep.: 230—231° (i. D.) S. 771,6 mm. Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°. Wird von Alkalien, in der Hitze, verharzt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Nimmt direkt Brom auf.

6. Diisovaleraldehyd $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen oder für sich auf 240°, auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Potasche oder Salzsäure auf Isovaleraldehyd (s. S. 235; BORODIN, *B.* 2, 552; 5, 481; 6, 983; RIBAN, *Bl.* 18, 64; KEKULÉ, *B.* 3, 135). — *Darstellung.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhaltend mit trockener Potasche gekocht und dann fraktionnirt (GAESS, HELL, *B.* 8, 371). — Stark aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 187—191° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,861 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. P_2O_5 erzeugt Kohlenwasserstoffe $(C_5H_8)x$ bei 100—300° siedend. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper $C_{30}H_{52}O_2$ (?).

Der Körper $C_{10}H_{12}Cl_6O$, welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 777), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehyds.

7. Diönanthylenaldehyd $C_{14}H_{26}O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder schwachem alkoholischem Kali auf Oenanthol (PERKIN, *B.* 15, 2804). $2C_7H_{14}O = C_{14}H_{26}O + H_2O$. — *Darstellung.* Man destillirt Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 81). — Schwach riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 279°. Spec. Gew. = 0,8494 bei 15°; = 0,8416 bei 30°; = 0,8392 bei 35°. Mit $CHCl_3$, Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure und Essigsäure, durch Ag_2O oder durch Stehen an der Luft: CO_2, Hexylsäure und Heptylsäure (PERKIN, *B.* 16, 211). Bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali werden Heptylalkohol, der Alkohol $C_{14}H_{28}O$, der Aldehyd $C_{28}H_{50}O$, Heptylsäure und die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ gebildet. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° den Aldehyd $C_{28}H_{50}O$. Geht durch Reduktion in den Alkohol $C_{14}H_{28}O$ über. Der Aldehyd $C_{14}H_{26}O$ nimmt direkt Brom auf, unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $C_{14}H_{26}Br_2O$, die schon bei 30° massenhaft HBr verliert.

$C_{14}H_{26}O.NaHSO_3$. Entsteht bei monatelangem Stehen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$ (PERKIN). — Seideglänzende, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

8. Cimicinaldehyd $C_{15}H_{28}O$ (?). *Vorkommen.* Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* 12, 557). — Krystallinisch. Schmelzp.: 71—72°. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung.

9. Triönanthaldehyd $C_{21}H_{40}O = (C_6H_{13}).CH:C(C_5H_{11}).CH_2.CH(C_5H_{11}).COH$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (PERKIN, *Soc.* 43, 71). — *Darstellung.* Siehe Diönanthaldehyd $C_{14}H_{28}O$. Der oberhalb 310° siedende Antheil des Rohproduktes wird im Vakuum destillirt und das Destillat bei 300 mm Druck fraktionnirt. — Sehr dickes, gelbliches Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 315—320° bei 300 mm. Spec. Gew. = 0,8744 bei 15°; = 0,8665 bei 30°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt in der Kälte (2 Atome) Brom auf.

C. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O$.

Ein **Aldehyd** C_6H_8O entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und 2 Thln. Acetaldehyd mit etwas $ZnCl_2$ auf 100° (KEKULÉ, *A.* 162, 105). — Siedep.: 172°. Geht durch Oxydation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls krystallisirt.

D. Aldehyd $C_nH_{2n-6}O$.

Tetrönonthaldehyd $C_{28}H_{50}O = C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CH:C(C_5H_{11}).CH:C(C_5H_{11}).COH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oenanthol mit $ZnCl_2$ oder mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 15, 2805). $4C_7H_{14}O = C_{28}H_{50}O + 3H_2O$. Beim Erhitzen des Aldehyds $C_{14}H_{26}O$ mit Essigsäureanhydrid auf 180° (PERKIN) oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). $2C_{14}H_{26}O = C_{28}H_{50}O + H_2O$. — *Darstellung.* Siehe die Säure $C_{14}H_{26}O_2$ (S. 486). — Hellgelbes, dickes, unangenehm riechendes Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 330—340° bei 350 mm. Spec. Gew. = 0,8831 bei 15°; = 0,8751 bei 30°; = 0,8723 bei 35°. Mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert beim Schmelzen mit Kali kleine Mengen der Säuren $C_6H_{12}O_2$ und $C_7H_{14}O_2$.

E. Aldehyde $C_nH_{2n}O_2$.

1. Glykolaldehyd $C_2H_4O_2 = CH_2(OH).COH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $\omega\alpha$-Dichloräther mit Wasser auf 115° oder aus β-$CH_2(OH).CHCl.OC_2H_5$ (S. 296) und koncentrirter Schwefelsäure (ABELJANZ, *A.* 164, 213 u. 223). — Syrup; löslich in Aether. Geht durch Ag_2O, oder beim Stehen an der Luft, in Glykolsäure über.

Glykolacetal $C_6H_{14}O_3 = CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge bei 160—180° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig. Siedep.: 167°. Wird durch konc. H_2SO_4 oder gasförmige Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur völlig zersetzt. Mit Eisessig entsteht bei 120° Glykolsäurealdehyd (?).

Aethylglykolacetal $C_8H_{18}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus $\omega\alpha$-Dichloräther und überschüssigem Natriumalkoholat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196). Aus Bromacetal und koncentrirtem Natriumalkoholat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150).

Flüssig. Siedep.: 168° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren völlig zerstört. Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entsteht bei 100—130° Aethyljodid, Weingeist und Kohle (L.).

2. α-Oxypropionaldehyd $C_3H_6O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$. Die auf S. 310 beschriebenen „Glycerinäther" sind wohl als Alkoholverbindungen des α-Oxypropionaldehyds zu betrachten.

3. β-Oxybutyraldehyd (Aldol) $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und Salzsäure (WÜRTZ, *J.* 1872, 449; *J.* 1881, 599). $2C_2H_4O = C_4H_8O_2$. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas $ZnCl_2$ oder mit wässerigen Lösungen alkalisch reagirender Salze; auch aus Aldehyd und trockener Potasche (aber nicht mit Soda) (MICHAEL, A. KOPP, *Am.* 5, 190). Bei dreistündigem Stehen bei 25°, am Lichte, eines bei 0° bereiteten Gemisches aus 1 Thl. α-Crotonaldehyd, 2 Thln. H_2O und 2 Thln. Salzsäure (WÜRTZ, *Bl.* 42, 286). — *Darstellung.* Ein bei 0° bereitetes Gemisch aus 1 Thl. Aldehyd, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. Salzsäure (21° B.) bleibt drei Tage lang an einem hellen Orte bei 15° stehen. Dann neutralisirt man mit fester Soda und schüttelt mit Aether aus. Das Produkt wird im Vakuum rektificirt. — Man trägt in gut gekühlten Acetaldehyd vorsichtig trockenes Kaliumcarbonat ein, lässt einige Tage stehen, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus (MICHAEL, KOPP).

Zäher Syrup. Siedep.: 90—105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Mit Wasser und Alkohol mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und Wasser; daneben entstehen Acetaldehyd und Polyaldehyd $(C_2H_4O)x$ (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). Beim Erhitzen von Aldol auf 175° entsteht Isodialdan, das auch bei längerem Stehen von Aldol mit wässeriger Blausäure gebildet wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Silberoxyd oxydirt zu β-Oxybuttersäure. Natriumamalgam reducirt (in durch HCl stets neutral gehaltener Lösung) zu Butylenglykol. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu C_4H_7ClO ?) und mit Essigsäureanhydrid (WÜRTZ, *J.* 1873, 473). Versetzt man eine ätherische Lösung von Aldol mit KCN und Salzsäure, so resultirt eine ölige Verbindung $(C_4H_8O_2)_2.CNH$ (LOBRY, *Bl.* 42, 1621). Schüttelt man Aldol mit 6 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,32), so scheiden sich flockige Kondensationsprodukte aus (LOBRY, *Bl.* 42, 164).

Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in eine dickflüssige Modifikation über, welche beim Destilliren im Vakuum wieder flüssig wird. Bleibt das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen von Paraldol $(C_4H_8O_2)_2$

aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: 80—90°; Siedep.: 90—100° (im Vakuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei 23° (WÜRTZ, *J.* 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu β-Oxybuttersäure oxydirt. Liefert bei vierstündigem Erhitzen auf 170° Dialdehyd $(C_2H_4O)_2$.

Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Ammoniakgas wird in eine ätherische Aldollösung geleitet (WÜRTZ, *J.* 1873, 474). — Syrup, wird im Vakuum harzig. Löst sich in Wasser. Destillirt man Aldol in einem Strome Ammoniakgas, so erhält man Aldehydin $C_8H_{11}N$, die Basen $C_8H_{13}NO$ (Siedep.: 155—160° bei 20 mm), $C_8H_{15}NO_2$ (Siedep.: 170—180° bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base (Siedep.: 215—220°). Die beiden Basen $C_8H_{13}NO$ und $C_8H_{15}NO_2$ verlieren bei 250° Wasser. Erhitzt man Aldol mit einer grofsen Menge überschüssigen, koncentrirten Ammoniaks auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (siehe Crotonaldehyd) (WÜRTZ, *Bl.* 31, 433).

Aldolacetate. Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd und Wasser gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit Wasser und destillirt das Produkt im Vakuum, so entstehen zwei Acetate:

Das **Monoacetat** $C_6H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)O$ siedet bei 100—110° (im Vakuum), löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden Baryumacetat und ein Harz gebildet.

Das **Diacetat** $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ ist wahrscheinlich essigsaurer Crotonaldehyd $CH_3.CH:CH.CH(C_2H_3O_2)_2$ (S. 782). Es siedet bei 150—160° (im Vakuum). Unlöslich in Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (WÜRTZ, *J.* 1872, 450).

Dialdan $C_8H_{14}O_3 = \begin{matrix} CH.CH(OH).CH_2.CHO \\ | \\ CH.CH_2.CH(OH).CH_3 \end{matrix}$. *Bildung.* Bleibt das Gemisch von Aldehyd, H_2O und HCl bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das rohe, nicht destillirte Aldol Krystalle ab (WÜRTZ, *Bl.* 28, 169). Man verdünnt das ursprüngliche, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt ein schwarzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 130°. Destillirt im Vakuum. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei 22° 0,87 Thle. Reduciert Silberlösung. Mit Natriumamalgam entsteht Dialdanalkohol ($C_8H_{16}O_3$?). Verbindet sich mit NH_3 zu der Base $C_{16}H_{28}N_2O_3$.

Base $C_{16}H_{28}N_2O_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dialdan mit wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (WÜRTZ, *J.* 1880, 524). $2C_8H_{14}O_3 + 2NH_3 = C_{16}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O$. Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet und das ausgeschiedene Harz aus Aether umkrystallisirt. — Schüppchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung schmeckt bitter und scheidet, nach einiger Zeit, einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper aus, ebenfalls von der Formel $C_{16}H_{28}N_2O_3$. Kocht man die wässerige Lösung, so koagulirt sie; der entstandene Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. — $C_{16}H_{28}N_2O_3.2HCl$. Wird durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base bereitet. Das Salz ist sehr zerfliefslich.

Isodialdan $C_8H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aldol auf 125° (WÜRTZ). Bei zweimonatlichem Stehen von 1 Vol. Aldol mit 2 Vol. Blausäure (LOBRY, *Bl.* 42, 163). Grofse Krystalle (aus Aether). — Schmelzp.: 113—114° (L.).

F. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Glyoxal (Oxalaldehyd) $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 102, 20), Glykol(?) (DEBUS, *A.* 110, 323) oder von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 249) mit Salpetersäure. Der Aldehyd geht hierbei zunächst in Paraldehyd über, und man erhält daher auch eine um 1/3 gröfsere Ausbeute an Glyoxal, wenn man Paraldehyd, statt Aldehyd, anwendet (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 496). Die Reaktion verläuft vielleicht nach der Gleichung: $CH_3.CHO + HNO_2 = OH.N:CH.CHO + H_2O = CHO.CHO + NH_2.OH$ (HANTZSCH, *A.* 222, 66). — *Darstellung.* In einem Cylinder von 1/4 l Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 ccm käuflicher (50procentiger) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2—5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, eingegossen. Nach fünf bis acht Tagen dampft man die (homogen gewordene, farblose) Lösung auf dem Wasserbade ein und fällt mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung (LIUBAWIN, *B.* 10, 1366). — Man mischt 25 g Paraldehyd mit 25 g

H_2O, giefst darunter 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) und unter diese Säure 1 ccm rauchende Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben, nur wird der Rückstand nicht mit $NaHSO_3$ gefällt, sondern man behandelt ihn mit $CaCO_3$ und verdampft die Lösung (bei 200 g Aldehyd) auf 300—400 ccm. Nun fällt man die Lösung mit einer koncentrirten Lösung von Bleiessig, in möglichst geringem Ueberschuss und entfernt aus der filtrirten Lösung den Kalk durch Oxalsäure (FORCRAND, *Bl.* 41, 242).

Verdunstet man die wässerige Glyoxallösung im Wasserbade, so resultirt ein wasserhaltiges, amorphes, durchsichtiges Glyoxal, das sich sehr leicht in Wasser löst. Nach dem Trocknen, im Vakuum bei 110—120°, ist es amorph, wenig zerfliefslich und nur sehr langsam löslich in kaltem Wasser. Es hält dann noch etwa $^1/_6$ H_2O zurück (FORCRAND). Bei 160—180° wandelt sich wasserhaltiges Glyoxal zum Theil in Glycolid um. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 150° oder mit Wasser auf 140—160°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von koncentrirter zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit Alkalien, schon in der Kälte, in Glykolsäure über. $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$. (Wärmewirkung hierbei: FORCRAND, *Bl.* 41, 244). Verbindet sich mit Disulfiten. Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, entstehen kohlige, unlösliche Körper, mit Ammoniumcyanid und verdünnter H_2SO_4 wird Amidoessigsäure gebildet. PCl_5 erzeugt einen farblosen, amorphen Körper, der sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst (L.). Liefert beim Vermischen mit koncentrirtem Ammoniak Glykosin $C_6H_6N_4$ und Glyoxalin $C_3H_4N_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Glyoxim $C_2H_4N_2O$. Ammoniakderivate des Glyoxals entstehen auch beim Behandeln von Trichlormilchsäure mit Ammoniak u. s. w. Die Trichlormilchsäure zerfällt hierbei augenscheinlich unter Bildung von Trichloraldehyd, welcher dann, mit Wasser, sich in Glyoxal umsetzt. $CCl_3.CH(OH).CO_2H = CCl_2:CH.OH + CO_2 + HCl = CHCl_2.CHO + CO_2 + HCl$ und $CHCl_2.CHO + H_2O = CHO.CHO + 2HCl$ (PINNER, *B.* 17, 1997). Behandelt man ein Gemenge von Glyoxal und Ameisenaldehyd mit NH_3, so entsteht Glyoxalin $C_3H_4N_2$. Ebenso erhält man aus Glyoxal, Acetaldehyd und NH_3 Paraoxalmethylin $C_4H_6N_2$ u. s. w.

Reaktionen auf Glyoxal. Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich beim Erwärmen mit Cyankalium dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen pulverigen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren verhindern die Reaktion (LIUBAWIN). — Eine neutrale, wässerige Glyoxallösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag von Aethinphenylhydrazin $C_2H_2(N_2H.C_6H_5)_2$ (empfindliche Reaktion). — Giebt, auch in verdünnter Lösung, mit Benzidin eine gelbliche Verbindung, welche sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe löst.

$2NH_4.HSO_3 + C_2H_2O_2$ (DEBUS). Krystallisirt mit $1H_2O$; Bildungs- und Lösungswärme: VILLIERS, *Bl.* 43, 371. — $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). Bildungswärme von $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$: FORCRAND, *Bl.* 41, 441. — $2KHSO_3 + C_2H_2O_2$. Prismen (FORCRAND, *Bl.* 42, 174). — $Ba(HSO_3)_2 + C_2H_2O_2 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Man mischt koncentrirte Lösungen des Natriumdisulfitsalzes mit $BaCl_2$ und lässt stehen (DEBUS). — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in $BaSO_3$, SO_2 und Glyoxal. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 18° 0,84 Thle. (FORCRAND, *Bl.* 42, 176).

Hexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, *A.* 172, 1). — Pulver, unlöslich in Wasser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Geht bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Glykolsäure über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)O_{13}$, ein amorpher, unlöslicher Körper, der beim Kochen mit Alkalien Essigsäure abspaltet. — Hexaglyoxalhydrat und Benzoylchlorid liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat $C_{12}H_{13}(C_7H_5O)O_{13}$ ebenfalls amorph und unlöslich.

Glyoxalacetal $C_{10}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichloracetal und Natriumalkoholat (PINNER, *B.* 5, 151). — Siedep. gegen 180°. In Wasser unlöslich. Wird durch starke Säuren völlig zerstört.

2. Aldehyd $C_6H_{10}O_2$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd und Zinkspänen bei 100° (RIBAN, *Bl.* 18, 63). — Oel. Siedep.: 220°, oder bei 140—160° bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

G. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O_2$.

Aldehyd $C_4H_4O_2$. **Dibrommaleïnsäurealdehyd** $C_4H_2Br_2O_2$ s. S. 555.

H. Aldehyde $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Furfurol (Aldehyd der Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} -O- \\ CH.C.COH \\ CH:CH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 3, 141) oder des Zuckers für sich (VÖLCKEL, *A.* 85, 65). Entsteht in kleiner Menge auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Wein- oder Milchsäure und sogar beim bloſsen Kochen mit Wasser; findet sich daher im Biere und namentlich in Branntweinfuselölen (K. FÖRSTER, *B.* 15, 230, 322). Bei der Destillation von Getreidemehl, Sägemehl (STENHOUSE, *A.* 35, 301) oder Kleie (FOWNES, *A.* 54, 52) mit mäſsig verdünnter Schwefelsäure. Bei der Destillation von Kleie mit Chlorzinklösung (BABO, *A.* 85, 100). Bei der Destillation von Stärke, Cellulose oder arabischem Gummi mit verdünnter Schwefelsäure wird kein Furfurol erhalten (GUDKOW, *Z.* 1870, 362). Bei der trockenen Destillation des Holzes (VÖLCKEL), namentlich von Eichenholz, und wenn dabei die Temperatur unter 200° gehalten wird (HILL, *Am.* 3, 36) oder beim Erhitzen von Holz mit Wasser auf 198° (neben Holzgeist, Terpen, Cymol) (WILLIAMS, *J.* 1872, 769). Viel Furfurol wird bei der Bereitung von Garancin (durch Kochen von Krapp mit Schwefelsäure) erhalten (STENHOUSE, *A.* 156, 197). — *Darstellung.* Man destillirt 100 Thle. Kleie mit 100 Thln. koncentrirter Schwefelsäure und 300 Thln. Wasser, bis 300 Thle. übergegangen sind. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und destillirt, nach dem Zusatz von Kochsalz, die Hälfte ab. Das Destillat wird wieder rektificirt, wobei das Furfurol anfangs übergeht. Die vom Furfurol getrennte Flüssigkeit versetzt man mit NH_3, um Furfurin zu fällen (SCHWANERT, *A.* 116, 258; vgl. STENHOUSE, *A.* 74, 280). Das rohe Furfurol digerirt man einige Stunden mit sehr verdünnter Schwefelsäure, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen $K_2Cr_2O_7$ zusetzt. Dadurch wird ein beigemengtes Oel oxydirt. Das Furfurol wird über $CaCl_2$ entwässert und destillirt (STEHNHOUSE, *A.* 156, 198). Ausbeute: 3 Thle.

Nach Bittermandelöl und Zimmtöl riechende Flüssigkeit; Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,1636 bei 13,5° (STENHOUSE). Siedep.: 160,5—160,7° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,00255 bei 160,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Molekularbrechungsvermögen = 42,90 (ber. = 36,40) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 353). Löslich in 11 Thln. Wasser bei 13°. Reducirt Silberoxyd unter Bildung von Brenzschleimsäure. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Brenzschleimsäure und Furfuralkohol. Letzterer entsteht auch bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Furfurol. Wandelt sich beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung in das polymere Furoïn $C_{10}H_8O_4$ um; bei der Einwirkung von KCN auf ein Gemenge von Furfurol und Bittermandelöl entsteht Benzfuroïn $C_{12}H_{10}O_3$. Verbindet sich mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$ zu Aldehyden $C_nH_{2n-8}O_2$ ($C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$). Beim Erhitzen von Furfurol mit einem Gemisch von Säureanhydriden $C_nH_{2n-2}O_3$ und Salzen entstehen Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$. ($C_5H_4O_2 + (C_2H_3O)_2O = C_7H_6O_3 + C_2H_4O_2$). Selbst in stark verdünnter wässeriger Furfurollösung erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylfurfurazid $C_6H_5N_2H.C_5H_4O$ (s. Phenylhydrazin) (empfindliche Reaktion auf Furfurol) (E. FISCHER, *B.* 17, 574). Liefert mit Nitroäthan und Kali Furfurnitroäthylen $C_4H_3O.CH:CH.NO_2$. Liefert mit Zinkäthyl ein Additionsprodukt, aus welchem, durch Wasser, Aethylfurfurcarbinol $C_7H_{10}O_2$ abgeschieden wird. Furfurol und Aceton: siehe das Keton $C_8H_8O_2$.

$C_5H_4O_2 + NaHSO_3$. Krystallblätter, leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist (SCHWANERT).

Furfuramid $C_{15}H_{12}N_2O_3 = (C_5H_4O)_3N_2$. *Bildung.* Man lässt Furfurol mit 5 Vol. wässerigem Ammoniak stehen. Bei Anwendung von wässeriger Furfurollösung dauert die Abscheidung des Amids einige Tage (FOWNES, *A.* 54, 55). $3C_5H_4O_2 + 2NH_3 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2O$. Man reinigt durch Krystallisiren aus Weingeist. — Dünne kurze Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 117° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Zerfällt mit Säuren sofort in NH_3 und Furfurol. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht es in die isomeren Base Furfurin über. Mit Schwefelwasserstoff entsteht Thiofurfurol.

Furfurin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Furfuramid in siedende, verdünnte Kalilauge (FOWNES, *A.* 54, 59) oder bei halbstündigem Erhitzen desselben auf 110—120° (BERTAGNINI, *A.* 88, 128). Leitet man trockenes Ammoniakgas in, auf 110 bis 120° erhitztes, Furfurol, so wird direkt Furfurin gebildet. — *Darstellung.* Man kocht 10—15 Minuten lang Furfuramid mit sehr verdünnter Kalilauge und löst das ausgeschiedene Furfurin (nach dem Waschen) in einer überschüssigen, kochenden, verdünnten Oxalsäurelösung. Das gebildete Furfurindioxalat löst man in 90—100 Thln. siedenden

Wassers und fällt mit überschüssigem Ammoniak (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln (kleine rhombische Prismen). Schmelzp.: 116° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Löst sich in 135 Thln. siedendem Wasser (FOWNES), in 4800 Thln. Wasser bei 8° (STENHOUSE, *A.* 74, 291). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren alkalisch. Bildet mit Säurechloriden unbeständige Additionsprodukte (s. Acetyl- und Benzoylfurfurin).

Salze: SVANBERG, BERGSTRAND, *J.* 1855, 560. F = $C_{15}H_{12}N_2O_3$. — F.HCl + H_2O. Feine Nadeln (FOWNES, *A.* 54, 61). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $(F.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, hellgelbe Nadeln (FOWNES, STENHOUSE). — $F.HClO_4 + H_2O$. Lange rhombische Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 150—160° (BÖDEKER, *A.* 71, 63). — F.HBr. Nadeln, löslich in 26 Thln. Wasser (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — $F_2.HJ + H_2O$. Kleine, schiefe, vierseitige Prismen; löslich in 55 Thln. kaltem Wasser. — $F.HNO_3$. Grofse rhombische Prismen (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 74, 283). — $F.H_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Vierseitige kurze Prismen (S., B.), schmilzt bei 100° (D.). — $F.H_3PO_4$. Silberglänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Fe_2.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leich löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $F_3.H_3PO_4$. Schiefe, vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $F_4.H_4P_2O_7$. Krystallinische, leicht lösliche, glasige Kruste. — $F_2.H_2Cr_2O_7$. Orangegelbes Pulver, in Wasser wenig löslich (D.). — Saures oxalsaures Salz $F.C_2H_2O_4$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylfurfurin $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3$. *Bildung.* Das HJ-Salz $C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HJ$ erhält man aus Furfurin, Aethyljodid und Alkohol bei 100° (DAVIDSON, *J.* 1855, 559). — Schiefe Prismen, löslich in 36 Thln. Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Durch Silberoxyd wird daraus die freie Base gewonnen, ein Syrup, der sich leicht in Alkohol, wenig in Wasser löst. — $[C_{15}H_{11}(C_2H_5)N_2O_3.HCl]_2.PCl_4$.

Isoamylfurfurin $[C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HCl]_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver, in Wasser schwer löslich (DAVIDSON, *J.* 1855, 560). — $C_{15}H_{11}(C_5H_{11})N_2O_3.HJ$. Gummiartig, in Wasser schwer löslich.

Acetylfurfurin $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 1188). Beim Versetzen einer Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit Acetylchlorid entsteht ein aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Acetylchlorid an Furfurin. Löst man den Niederschlag in Alkohol, so erhält man Acetylfurfurin und salzsaures Furfurin (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 313). — Flockige, klein-krystallinische Masse. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Eisessig. Schmilzt bei 250° unter völliger Zersetzung. Sehr beständig. Wird von Aethyljodid, Natrium und salpetriger Säure nicht angegriffen. Verbindet sich (in Eisessig gelöst) mit Brom zu $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)N_2O_3.Br_6$ — gelblichweifses Pulver, löslich in Eisessig und daraus durch Wasser fällbar; löst sich in Alkohol unter Zersetzung.

Carboxäthylfurfurin $C_{18}H_{16}N_2O_5 = C_{15}H_{11}N_2O_3(CO_2.C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 Mol.) Furfurin in absolutem Aether mit (1 Mol.) Chlorameisensäureester und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus heifsem Alkohol (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 318). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser.

Benzoylfurfurin (?) $C_{24}H_{21}N_2O_5 = C_{14}H_{11}N_2O_3(C_7H_5O.OC_2H_5)$ (?). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether scheidet sich sehr bald ein krystallinischer Niederschlag ab, wahrscheinlich ein Additionsprodukt von Benzoylchlorid an Furfurin. Der Niederschlag löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol, erwärmt man aber die Lösung, so resultiren salzsaures Furfurin und die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_5$ (BAHRMANN). — Die Verbindung $C_{24}H_{21}N_2O_5$ krystallisirt aus Eisessig in mikroskopischen Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 290°. Unlöslich in Wasser und Aether, äufserst wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich bei Siedehitze in $CHCl_3$ und Eisessig. Verbindet sich weder mit Säuren noch mit Basen.

Furfurin und salpetrige Säure. Sehr verdünnte Lösungen von Furfurinsulfat und Kaliumnitrit geben **Nitrosofurfurin** $C_{15}H_{11}N_2(NO)O_3$, bei 112° schmelzende Krystalle (R. SCHIFF, *B.* 11, 1250). — Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von Furfurinsulfat mit KNO_2 fällt, nach einiger Zeit, ein gelblicher, krystallinischer Körper $C_{30}H_{27}N_5O_{15}$ aus. Derselbe entsteht auch beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Furfurinsulfat. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 94—95°. Verbindet sich mit HCl und $PtCl_4$ zu $(C_{30}H_{27}N_5O_{15}.HCl)_2.PtCl_4$ — breite Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether (R. SCHIFF, *B.* 10, 1189).

Furfurol und **Chloralammoniak** geben eine krystallisirte Verbindung (R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 11, 1787).

Thiofurfurol C_5H_4OS. *Bildung.* Man leitet H_2S durch eine alkoholische Lösung von Furfuramid (CAHOURS, *A.* 69, 85). $C_{15}H_{12}N_2O_3 + 3H_2S = 3C_5H_4OS + 2NH_3$. — Gelbliches Krystallmehl. Beim Erhitzen desselben für sich oder mit Kali destillirt die Verbindung (Polyfurfurol?) $(C_5H_4O)_x$, welche aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 98°. Löslich in 51 Thln. Weingeist bei 19°, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Kalilauge, C_2H_5J und PCl_5 sind ohne Wirkung (SCHWANERT, *A.* 134, 61).

Kondensationsprodukte des Furfurols: E. FISCHER, *A.* 211, 218.

1. **Furoïn** $C_{10}H_8O_4 = C_4H_3O.CO.CH(OH).C_4H_3O$. *Darstellung.* Durch $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$stündiges Kochen von 40 Thln. Furfurol mit 30 Thln. Alkohol, 80 Thln. Wasser und 4 Thln. KCN (von 95%). Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Wasser und dann mit kleinen Mengen Alkohol gewaschen. Man löst sie in wenig siedendem Toluol und fügt das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu. — Feine Prismen; Schmelzp.: 135°. Lässt sich bei Luftabschluss unzersetzt überdestilliren. Schwer löslich in heifsem Wasser und Aether, viel leichter in warmem Alkohol und besonders in Toluol. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blaugrüner Farbe. Koncentrirte Salzsäure wirkt verharzend. Liefert bei der Einwirkung von Natriumamalgam, in verdünnter alkoholischer Natronlösung, ein gelbes, flockiges, in Säuren unlösliches, in Alkalien lösliches Reduktionsprodukt, während mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure ein fast unzersetzt siedendes, rothbraunes Oel erhalten wird. Furoïn löst sich leicht in Natronlauge zu einer blaugrünen, im durchfallenden Lichte tief dunkelrothen Flüssigkeit, die an der Luft farblos wird, unter Bildung von Furil.

Acetylfuroïn $C_{12}H_{10}O_5 = C_{10}H_7(C_2H_5O)O_4$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Furoïn kurze Zeit mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F., *A.* 211, 220). Das Produkt wird in 3—4 Thln. $CHCl_3$ gelöst, aus dieser Lösung, durch Ligroïn, ein Harz gefällt und das Filtrat verdunstet. — Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 76—77°. Destillirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Kali, schon in der Kälte, dieselbe Färbung wie Furoïn.

2. **Furil** $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Furoïn in 12 Thln. heifsen Alkohols, setzt nach dem Erkalten die zur Lösung des Niederschlages gerade erforderliche Menge Natronlauge hinzu, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet Luft hindurch. Ist die Lösung schmutzigbraun geworden, so fällt man mit Wasser aus und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (F., *A.* 211, 221). — Goldgelbe Nadeln; Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Wird durch koncentrirte Salzsäure leicht zersetzt. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Furoïn. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entsteht Furilsäure $C_{10}H_8O_5$. Zerfällt beim Schütteln mit Alkohol und etwas KCN in Furfurol und Brenzschleimsäure-Aethylester (JOURDAN, *B.* 16, 659).

Oktobromid $C_{10}H_6O_4.Br_8$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Furil in 40 Thle. gut gekühlten Broms (F, *A.* 211, 224). Auf eine wässerige Furillösung ist Brom ohne Wirkung. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei etwa 185° unter Bildung von Dibromfuril und etwas Bromfuril. Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in siedendem Chloroform.

Bromfuril $C_{10}H_5BrO_4$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Furiloktobromid. Bleibt in der Mutterlauge vor der Darstellung des Dibromfurils (F., *A.* 211, 227). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus kochendem Wasser). Leicht löslich in warmen Alkalien, dabei in Bromfurilsäure $C_{10}H_7BrO_5$ (?) übergehend. Liefert bei längerem Kochen mit Ag_2O eine bromhaltige Säure.

Dibromfuril $C_{10}H_4Br_2O_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Furiloktobromid auf 190—200° (F., *A.* 211, 225). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol (Trennung von Bromfuril). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochenden Alkalien, dabei in Dibromfurilsäure übergehend.

Die **Stammsubstanz des Furfurols in der Kleie** (GUDKOW, *Z.* 1870, 360) ist in den Hülsen der Getreidekörner enthalten, denen sie ihre Elasticität verleiht. Die Kleie enthält 15—20% davon. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge und stark verdünnter Schwefelsäure. Kocht man Kleie mit verdünnter Schwefelsäure, so wird ihr die furfurolgebende Substanz völlig entzogen. Dieselbe wandelt sich dabei in eine zuckerartige Substanz um, welche bei der Destillation mit Schwefelsäure Furfurol liefert. Beim Füttern eines Schweines mit Kleie wird die furfurolgebende Substanz in dem Koth koncentrirt.

2. Fucusol (Aldehyd der β-Brenzschleimsäure) $C_5H_4O_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Seealgen (Fucus nodosus u. a.), Moos (Sphagnum), Flechten (Cetraria islandica,

Usnea u. a.) mit verdünnter Schwefelsäure (STENHOUSE, *A.* 74, 284). — Siedep.: 171 bis 172°; spec. Gew. = 1,150 bei 13,5°. Löslich in 14 Thln. Wasser bei 13°. Färbt sich mit Salzsäure grün.

Fucusamid $C_{15}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Aus Fucusol und NH_3 (STENHOUSE, *A.* 74, 287). — Krystallisirt aus heifsem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in langen Nadeln. Weniger beständig als Furfuramid. Geht bei viertelstündigem Kochen mit schwacher Kalilauge über in

Fucusin $C_{15}H_{12}N_2O_3$. Kleine, glatte Krystalle, löslich in 2400 Thln. Wasser bei 8°. Die Salze sind isomorph mit denen des Furfurins (STENHOUSE, *A.* 74, 289).

$(C_{15}H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln (aus Weingeist). — $C_{15}H_{12}N_2O_3.HNO_3$. Rhombische Prismen. — Saures oxalsaures Salz $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Thiofucusol C_5H_4OS. Bildung und Eigenschaften wie jene des Thiofurfurols.

Bei der Destillation von Farnkraut (Pteris aquilina) mit verdünnter Schwefelsäure erhielt STENHOUSE ein von Furfurol und Fucusol verschiedenes Oel.

I. Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Furfurakroleïn $C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Acetaldehyd und Furfurol mit Natronlauge (SCHMIDT, *B.* 13, 2342). $C_5H_4O_2 + C_2H_4O = C_7H_6O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Furfurol und 2 Thln. Aldehyd (oder Paraldehyd) in 100 Thln. Wasser wird mit 5 Thln. zehnprocentiger Natronlauge erwärmt, bis eben Braunfärbung eintritt. Dann wird mit Weinsäure neutralisirt und destillirt; das Destillat schüttelt man mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung, bis der Siedepunkt auf 210° gestiegen ist. Der Destillationsrückstand wird zum Erstarren gebracht, abgepresst, aus heifsem Wasser umkrystallisirt und schliefslich sublimirt. — Zimmetartig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; siedet oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Reducirt Silberoxyd mit Spiegelbildung, dabei in Furfurakrylsäure $C_7H_6O_3$ übergehend. Löst sich in einer Lösung von Anilin in Eisessig mit grüner Farbe.

2. Furfurcrotonaldehyd $C_8H_8O_2$. *Bildung.* Man erwärmt ein Gemenge von 1 Thl. Furfurol, 2 Thln. Propionaldehyd, 100 Thln. Wasser und 5 Thln. zehnprocentiger Natronlauge auf 20—30°, neutralisirt mit Weinsäure und destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt (SCHMIDT, *B.* 14, 574). — Gelbliches Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; siedet bei 121° bei 111 mm, unter theilweiser Bildung von Kondensationsprodukten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verharzt bald an der Luft. Löst sich in einem Gemisch von Anilin und Eisessig mit grüner Farbe. Giebt mit Fuchsinlösung und SO_2 eine intensiv gelbe Färbung, die bald violettroth wird. Wird beim Kochen mit Wasser und Ag_2O langsam oxydirt.

K. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die bei der Oxydation der höheren Glieder der Säurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ durch rauchende Salpetersäure entstehenden indifferenten, öligen Körper $C_nH_{2n-2}O_3$ (S. 577) sind vielleicht als Aldehyde anzusprechen. Dabei entsteht aus einer Säure mit 2n Atomen Kohlenstoff (z. B. Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$) ein Aldehyd mit n Atomen Kohlenstoff (also der Aldehyd $C_8H_{14}O_3$).

1. Aldehyde $C_8H_{14}O_3$.

1. **Korkaldehyd.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$ mit rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. Durch Wasser wird aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rücksand löst man in heifsem Alkohol und erhält beim Erkalten öligen Korkaldehyd, der durch Destillation im Dampfstrome gereinigt wird (SCHRÖDER, *A.* 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 202°. Wird von wässerigem Brom zu Korksäure oxydirt.

2. **Dialdan** S. 786.

2. Azelaïnaldehyd $C_9H_{16}O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$, neben Stearoxylsäure und wenig Azelaïnsäure (OVERBECK,

A. 140, 66). — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Brom und Wasser oxydiren langsam zu Azelaïnsäure. — Nach (LIMPACH, *A.* 190, 297) existirt dieser Körper nicht.

3. Brassylaldehyd $C_{11}H_{20}O_3$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$ (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 47). — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von Brom zu Brassylsäure oxydirt.

L. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_3$.

Aldehyd $C_4H_4O_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässerige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 165, 285). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über Schwefelsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt sauer. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel $C_4H_6O_2$ und Krystalle $C_8H_{10}O_5$ erhalten. Giebt beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser einen charakteristischen gelben Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom, in der Kälte, entsteht zuweilen ein Körper $C_4H_3BrO_2$, der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig riechenden Nadeln krystallisirt und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in ein flüchtiges Oel $C_4H_4O_2$ über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Die **Mucochlorsäure** $C_4H_2Cl_2O_3$ (S. 554) und **Mucobromsäure** $C_4H_2Br_2O_3$ (S. 555) sind Aldehydsäuren, d. h. enthalten, aufser CO_2H, auch noch die Aldehydgruppe CHO.

XXIII. Aldoxime.

Die Aldehyde verbinden sich, schon in der Kälte, beim Stehen mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin. Man wendet je 1 Mol. Hydroxylamin an, indem man salzsaures Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge Soda versetzt. Das gebildete Aldoxim wird der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784). $CH_3.CHO + NH_2.OH = CH_3.CH:N.OH + H_2O$.

Die Aldoxime sind flüssig und werden von Acetylchlorid heftig angegriffen, unter Entwickelung von HCl. Beim Kochen mit HCl geben sie Hydroxylamin ab. Die Konstitution der Aldoxime entspricht wahrscheinlich jener der Acetoxime (s. d.).

Der Zusammensetzung nach könnten die Aldoxime betrachtet werden als Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe $C_2H_5NO = CH_3.CH_2.NO = CH_3.CH:N.OH$.

A. Aldoxime $C_nH_{2n+1}NO$.

1. Acetaldoxim $C_2H_5NO = CH_3.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Aldehydlösung mit verdünnter Hydroxylaminlösung (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784). Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Hydroxylamin (PETRACZEK, *B.* 16, 829). — Flüssig. Siedep.: 114 bis 115°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

2. Propionaldoxim C_3H_7NO. Siedep.: 130—132° (PETRACZEK, *B.* 15, 2784). Mischt sich mit Wasser nicht in allen Verhältnissen.

3. Isobutyraldoxim C_4H_9NO. Siedep.: 139°. In Wasser ziemlich löslich, aber damit nicht mischbar (PETRACZEK, *B.* 15, 2784).

4. Isovaleraldoxim $C_5H_{11}NO$. Scharf riechendes Oel. Siedep.: 160—162°. Leichter als Wasser (PETRACZEK, *B.* 16, 829).

5. Oenanthaldoxim $C_7H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Oenantholllösung mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und Soda (WESTENBERGER, *B.* 16, 2992). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. Siedep.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine Rosafärbung. Liefert beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid Oenanthsäurenitril (LACH, *B.* 17, 1572). — $2C_7H_{15}NO.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Oenanthaldoximlösung mit $AgNO_3$ (W.). Löslich in heifsem Wasser.

Aethyläther $C_9H_{19}NO = C_7H_{14}NO.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oenanthaldoxim, Natriumalkoholat und C_2H_5J (WESTENBERGER). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.

B. Aldoxime $C_nH_{2n-5}NO_2$.

Furfuraldoxim $C_5H_5NO_2 = C_4H_3O.CH:N.OH$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Stehen von Furfurol mit etwas mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda (ODERNHEIMER, *B.* 16, 2988). Das Produkt wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand in Natron gelöst. Man fällt die alkalische Lösung mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um. — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 89°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 201—208°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Eisessig. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder K_2CrO_4 entsteht HCN. In der Lösung des Natriumsalzes bewirkt Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung. — $Na.C_5H_4NO_2 + 3H_2O$. Schüppchen, erhalten durch Fällen einer Lösung von Furfuraldoxim in trocknem Aether mit Natriumalkoholat. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $C_5H_5NO_2.HCl$. *Darstellung.* Man leitet in die ätherische Lösung von Furfuraldoxim Salzsäuregas. — Krystallpulver. Verliert an der Luft ziemlich leicht HCl. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethyläther $C_7H_9NO_2 = C_4H_3O.CH:N.OC_2H_5$. *Darstellung.* Man erwärmt Furfuraldoxim mit (1 Mol.) Natriumalkoholat und $C_2H_5.J$, verdunstet den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit etwas Wasser und Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt (ODERNHEIMER, *B.* 16, 2990). — Flüssig. Destillirt nicht völlig unzersetzt. Wenig löslich in Wasser und leichter als dieses.

C. Aldoxime (Glyoxime) $C_nH_{2n}N_2O_2$.

Gerade wie die einwerthigen Aldehyde R.CHO sich nur mit einem Molekül Hydroxylamin zu Aldoxim verbinden, vereinigt sich der zweiwerthige Aldehyd Glyoxal $(CHO)_2$ mit zwei Molekülen Hydroxylamin. $CHO.CHO + 2NH_2.OH = OH.N:CH.CH:N.OH + 2H_2O$. Die Homologen des Glyoxims entstehen durch Zusammenbringen der Isonitrosoderivate der Ketone mit Hydroxylamin. $CH_3.CO.CH:N.OH + NH_2.OH = CH_3.C(N.OH).CH:N.OH + H_2O$.

Das Verhalten der Glyoxime entspricht jenem der Aldoxime überhaupt. Glyoxim und Methylglyoxim liefern ein Silbersalz $Ag.C_nH_{2n-1}N_2O_2$, die höheren Homologen nicht. Diese lösen sich nur in ganz koncentrirter Kalilauge mit gelber Farbe; sie lösen sich sehr schwer in Ammoniak. Mit Essigsäureanhydrid liefern alle Glyoxime Diacetylderivate.

1. Glyoxim $C_2H_4N_2O_2 = OH.N:CH.CH:N.OH$. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 505). Die gebildete Verbindung wird durch Aether ausgeschüttelt. Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer wässerigen Lösung von (1 Mol.) Trichlormilchsäure mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin, unter stetem Zusatz von Na_2CO_3 bis zu schwach alkalischer Reaktion (PINNER, *B.* 17, 2001).

Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Spaltet beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin ab. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erst ein Diacetylderivat (s. d.) und dann Cyan. — $Ag.C_2H_3N_2O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen von Glyoxim mit $AgNO_3$ und NH_3.

Diacetat $C_6H_8N_2O_4 = C_2H_2N_2(O.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Glyoxim mit Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1573). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 120°.

Entwickelt, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, Cyan. $C_2H_2N_2(C_2H_3O_2)_2 = (CN)_2 + 2C_2H_3O.OH$.

Chlorglyoxim $C_2H_3ClN_2O_2 = OH.N:CCl.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Chloral und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 499). $CCl_3.CHO + 2NH_3O = C_2H_3ClN_2O_2 + 2HCl + H_2O$. Man kühlt das Produkt stark ab, übersättigt mit Natron, um das überschüssige Chloral zu zerstören, neutralisirt dann mit H_2SO_4 und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Glänzende, prismatische Nadeln, die nach einiger Zeit matt werden. Schmelzp.: 151°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **Methylglyoxim** $C_3H_6N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dichloraceton oder von Isonitrosoaceton mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1165). $CH_3.CO.CHCl_2 + 2NH_2.OH = C_3H_6N_2O_2 + 2HCl + H_2O$. Man lässt 24 Stunden kalt stehen, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die Reaktion erfolgt auch, wenn man nicht freies Hydroxylamin anwendet, sondern eine mit H_2SO_4 übersättigte Lösung desselben (TREADWELL, WESTENBERGER, *B.* 15, 2787).

Kleine, blumenkohlartige Warzen (aus Wasser), kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Sublimirt leicht in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in lauwarmem Wasser. Leicht löslich in Alkalien zur farblosen Lösung. Liefert beim Kochen mit koncentrirter HCl Hydroxylamin. — $Ag.C_3H_5N_2O_2$. Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit NH_3 und $AgNO_3$. Etwas löslich in Wasser.

Diacetat $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.O.C_2H_3O).CH(N.O.C_2H_3O)$. *Bildung.* Man erwärmt Methylglyoxim gelinde mit Essigsäureanhydrid, lässt das Produkt im Vakuum erstarren und krystallisirt es aus Ligroïn um (SCHRAMM, *B.* 16, 2187). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 51°.

3. **Dimethylglyoxim** $C_4H_8N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Isonitrosomethyläthylketon mit salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). — Glänzende, spiefsige Krystalle. Liefert kein Silbersalz.

4. **Methyläthylglyoxim** $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isonitrosomethylpropylketon und salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 170° unter Gelbfärbung. — $Na.C_5H_9N_2O_2$. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit Natriumalkoholat (SCHRAMM, *B.* 16, 2187).

Diacetat $C_9H_{14}N_2O_4 = CH_3(C.N.OC_2H_3O)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methyläthylglyoxim und Essigsäureanhydrid (SCHRAMM, *B.* 16, 2187). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

5. **Methylpropylglyoxim** $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Isonitrosopropylaceton und salzsaurem Hydroxylamin, in wässerig-alkoholischer Lösung (SCHRAMM, *B.* 16, 2185). — Kleine, spiralig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 168°.

XXIV. Ketone.

A. Ketone $C_nH_{2n}O = (C_nH_{2n+1})_2CO$.

Wird das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen Ketone, d. h. Verbindungen von CO mit zwei Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zweimal mit einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, z. B. $CH_3.CO.CH_3$, im entgegengesetzten Falle ein gemischtes Keton, z. B. $CH_3.CO.C_2H_5$.

Diese Ketone entstehen: 1. bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. $(CH_3.CO.O)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaCO_3$. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, so resultirt ein gemischtes Keton. $(CH_3.CO.O)_2Ca + (C_2H_5.CO.O)_2Ca = 2CH_3.CO.C_2H_5 + 2CaCO_3$. Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat ($[H.CO.O]_2Ca$), so entstehen Aldehyde, da in diesem Falle ein Wasserstoffatom, statt eines Alkyls, an das Kohlenoxyd tritt. — Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets

Nebenprodukte. So erhielt FITTIG (*A.* 110, 17) aus Calciumacetat, aufser C_3H_6O, noch die Homologen C_4H_8O (Siedep.: 76°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 90—95°) und Dumasin $C_5H_{10}O$. LIMPRICHT (*A.* 108, 183) gewann aus Calciumbutyrat, aufser Butyron $C_7H_{14}O$, noch $C_8H_{16}O$ (Siedep.: 180°) $C_{11}H_{22}O$ (Siedep.: 222°) und FRIEDEL (*A.* 108, 122) bei der gleichen Reaktion aufserdem C_4H_8O (Siedep.: 95°), $C_5H_{10}O$ (Siedep.: 111°) und $C_6H_{12}O$ (Siedep.: 128°. Calciumvalerianat giebt bei der Destillation wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man in der rohen Essig- und Buttersäure höhere und niedere Homologe nachgewiesen hat, mögen diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden sein und sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren liefern beim Destilliren Nebenprodukte.

Auf das Verhalten der Kalksalze organischer Säuren in der Hitze ist offenbar auch die Bildungsweise der Ketone durch trockne Destillation der Kalkverbindungen primärer Alkohole zurückzuführen (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 7). $(C_2H_5O)_2Ca = C_3H_6O + CaO + CH_4$. Denn $(C_2H_5O)_2Ca = 2C_2H_4 + CaO + H_2O$ und $(C_2H_5O)_2Ca + 2H_2O = Ca(C_2H_3O_2)_2 + H_8$.

2. Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketone beruht auf der Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle (FREUND, *A.* 118, 1). $2C_nH_{2n+1}.COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2 = 2(C_nH_{2n+1})_2.CO + ZnCl_2$. Doch mufs das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zerlegt werden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Es erfolgt nämlich zunächst Addition des Säurechlorides an das Zinkalkyl und erst später Austausch des Chlors gegen Alkyl. Wartet man diese zweite Phase der Reaktion nicht ab, so erhält man, bei der Zerlegung des Additionsproduktes durch Wasser, ein Keton. $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$ und $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2.CO + HCl + ZnO + CH_4$. Ist im Additionsprodukt das Chlor gegen Alkyl ausgetauscht, so wird, beim Zerlegen mit Wasser, ein tertiärer Alkohol erhalten. Die Darstellung der Zinkalkyle kann übrigens umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodid und Säureanhydrid benutzt (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104).

3. Die Ketone entstehen ferner: bei der Oxydation sekundärer Alkohole. $(C_nH_{2n+1})_2.CH(OH) + O = (C_nH_{2n+1})_2CO + H_2O$.

4. Bei der Oxydation der tertiären Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$. — $(C_3H_7)_2.C(OH).CO_2H + O = (C_3H_7)_2CO + CO_2 + H_2O$.

5. Tertiäre Alkohole, $R:C(OH)R_1$, wandeln sich, im Momente der Bildung, in Ketone um (s. Alkohole $C_nH_{2n}O$).

6. Durch Anlagerung von Wasser an die Homologen des Acetylens C_nH_{2n-2}, welche zwei Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten. Leitet man solche Kohlenwasserstoffe, z. B. Allylen, $CH_3.C\vdots CH$, in eine wässerige Lösung von Sublimat, bei 90 bis 95°, so erfolgt sofort Anlagerung von Wasser an den Kohlenwasserstoff (s. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}). $CH_3.C\vdots CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$.

7. Sekundäre und sekundär-tertiäre Glykole $C_nH_{2n}(OH)_2$ liefern beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln Ketone (s. Glykole S. 267). Tertiäre Glykole (Pinakone) werden schon durch Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 in ein Keton und Wasser zerlegt.

8. Die Ketoncarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ (oder deren Ester) zerfallen beim Kochen mit Alkalien in Alkohol, CO_2 und Ketone. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$.

9. Durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlenoxyd können Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat und Natriumacetat werden die Ketone $C_9H_{18}O$ und $C_{15}H_{24}O$(?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone $C_{14}H_{28}O$ und $C_{14}H_{26}O$; aus Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat die Ketone: $C_7H_{14}O$, $C_{15}H_{30}O$, $C_{23}H_{42}O$ (?) u. a. (GEUTHER, *A.* 202, 288).

Die niederen Homologen der Ketone sind unzersetzt siedende, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die höheren Homologen (von $C_{13}H_{26}O$ an) sind fest und krystallisirbar. Die Ketone sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit Diesen gemein. (Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton zusammen.) Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schwerlöslichen Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten (GRIMM, *A.* 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den analogen Aldehydverbindungen durchaus analoges Verhalten. Durch PCl_5 wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgewechselt. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone in sekundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich tertiäre Glykole (Pinakone). $2(C_nH_{2n+1})_2.CO + H_2 = (C_nH_{2n+1})_2.C(OH).C(OH).(C_nH_{2n+1})_2$. Chlor und Brom wirken auf Ketone substituirend. Salpetrige Säure erzeugt aus Dimethylketon Isonitrosodimethylketon. Die Homologen dieses Körpers entstehen leicht durch Behandeln

von alkylirten Acetessigestern mit salpetriger Säure (und überschüssigem Kali). $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HNO_2 = CO_2 + CH_3.CO.C(N.OH).CH_3 + C_2H_5.OH$. Die Isonitrosoketone liefern, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Ketine $C_nH_{2n-4}N_2$, zweisäurige, flüchtige Basen. Während alle Isonitrosoketone sich mit Alkalien verbinden, liefert aber nur das erste Glied — das Isonitrosodimethylketon — ein Silbersalz. Die Lösung der Isonitrosoketone in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt.

Beim Behandeln von Ketonen mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Dinitroderivate der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Propion $(C_2H_5)_2CO$ liefert Dinitroäthan, Butyron $(C_3H_7)_2CO$ — Dinitropropan $CH_3.CH_2.CH(NO_2)_2$ (CHANCEL, *Bl.* 31, 503).

Die Acetone verbinden sich, ebenso wie die Aldehyde, aber etwas langsamer, mit Merkaptanen, unter Wasseraustritt (BAUMANN, *B.* 18, 887). Man erhält die Verbindungen durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Keton und Merkaptan. $(CH_3)_2CO + 2C_2H_5.SH = (CH_3)_2.C(S.C_2H_5)_2 + H_2O$. Die erhaltenen Verbindungen — Merkaptole — sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren.

Ammoniak wirkt schwerer auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

Beim Versetzen der Ketone mit wässeriger Hydroxylaminlösung entstehen Acetoxime $C_nH_{2n}:N.OH$. $(CH_3)_2.CO + NH_2.OH = (CH_3)_2.C:N.OH + H_2O$. Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche beim Kochen mit koncentrirter HCl wieder in Hydroxylamin und Ketone zerfallen. Die Isonitrosoketone reagiren in gleicher Weise mit Hydroxylamin, und zwar setzen sie sich bereits mit salzsaurem Hydroxylamin um, während die gewöhnlichen Ketone nur mit freiem Hydroxylamin in Wechselwirkung treten. Es entstehen hierbei Homologe des Glyoxims OH.N:CH.CH:N.OH (S. 793).

Die Ketone verbinden sich leicht mit Hydrazinen. So entsteht z. B. aus Phenylhydrazin und Aceton das ölige Acetonphenylhydrazin. $C_6H_5.N_2H_3 + CO(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.H.C(CH_3)_2 + H_2O$. Die erhaltenen Verbindungen sind ölig, unzersetzt flüchtig im Vakuum, beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren wieder in Ketone und Hydrazine zerlegt. Ketone verbinden sich auch mit sekundären Hydrazinen (z.B. Dimethylhydrazin). Wie Ketone verhalten sich auch Diketone und Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Acetessigäther) gegen Hydrazine (E. FISCHER, *B.* 16, 661).

Ganz wie die Aldehyde, verbinden sich auch die Ketone mit (genau 1 Mol.) Blausäure (in 20—30procentiger, wässeriger Lösung) zu Nitrilen von Oxysäuren. $(CH_3)_2CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Diese Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und bilden Nitrile von Amidosäuren. $(CH_3)_2.C(OH).CN + NH_3 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN + H_2O$.

Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren nicht eine ammoniakalische Silberlösung. Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man wendet am besten ein Gemisch von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 1 Thl. H_2SO_4 und 10 Thln. H_2O an.) Je gröfser das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxydationsmittel ein (HERCZ, *A.* 186, 270). Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, dass das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure mit gleichviel C-Atomen übergeht. $(C_5H_{11})CO(CH_3) + O_3 = C_5H_{10}O_2 + CH_3.CO_2H$. Doch hängt hier alles von der Konstitution des Alkyls ab (POPOW, *A.* 161, 285). Sind die mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen vereinigt (unsymmetrische Ketone), so bleibt das H-reichere C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein primäres Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das zweite Alkyl ein sekundäres, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation unterliegen kann.

$$CH_3.CO. \vdots CH_2.CH_3 + O_3 = CH_3.CO_2H + CH_3.CO_2H.$$
$$CH_3.CH_2.CO. \vdots CH(CH_3)_2 + O_2 = CH_3.CH_2.CO_2H + (CH_3)_2.CO.$$

Ist das zweite Alkyl ein tertiäres oder aromatisches, so bleibt es stets mit dem Carbonyl verbunden:

$$CH_3. \vdots CO.C(CH_3)_3 + O_3 = (CH_3)_3.C.CO_2H + CH_2O_2 \text{ (resp. } CO_2).$$
$$CH_3.CO.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + CH_2O_2.$$

Methylphenylketon   Benzoësäure

$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.CO_2H + C_6H_5.CO_2H.$$

Bei der Oxydation von Aethylisobutylketon entstehen wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure. $CH_3.CH_2. \vdots CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = CH_3.CO_2H + CO_2H.CH_2.CH(CH_3)_2$. Daneben werden Propionsäure und Isobuttersäure gebildet. Aethylpropylketon $C_2H_5.CO.C_3H_7$ liefert Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Aus Propyl-

isobutylketon entstehen Propionsäure und Isovaleriansäure. Die POPOW'sche Regel ist daher nicht allgemein giltig; bei der Oxydation bleibt einmal das kohlenstoffärmere und dann das kohlenstoffreichere Alkyl beim CO (WAGNER, Ж. 16, 645). Beide Spaltungen erfolgen übrigens niemals in gleichem Maſse: immer überwiegt die Oxydation in der einen Richtung. Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$ entstehen auf 1 Mol. Essigsäure und Isobuttersäure je 4 Mol. Aceton $(CH_3)_2CO$ und Propionsäure. Es hängt hier alles ab von der Natur des Alkyls in den Ketonen. Da Methyl CH_3 und Phenyl C_6H_5 besonders schwer oxydirbar sind, so bleiben eben, bei der Oxydation methyl- oder phenylhaltiger Ketone, diese Radikale mit dem Carbonyl CO verbunden. Ein sekundäres Radikal R_2CH oxydirt sich leichter als ein primäres $R.CH_2$. Je kohlenstoffreicher ein Alkyl ist, um so schwerer wird es meistens oxydirt (G. WAGNER, Ж. 16, 724; vgl. oben). Bei der Oxydation der Ketone (durch CrO_3) ist aber auch die Temperatur von Einfluss (s. Methylbutylketon).

Das Verhalten derjenigen Ketone, welche Methyl oder ein aromatisches Alkyl (z. B. Phenyl) enthalten, giebt ein Mittel ab, die Konstitution der Fettsäuren festzustellen (POPOW, *A.* 162, 151). Es handele sich z. B. um die Erforschung der in der Valerianawurzel enthaltenen Säure $C_5H_{10}O_2$. Man bindet dieselbe an Kalk und destillirt das Calciumsalz mit einer äquivalenten Menge Calciumbenzoat. $(C_4H_9.CO_2)_2Ca + (C_6H_5.CO_2)_2Ca = 2C_4H_9.CO.C_6H_5 + 2CaCO_3$. Das erhaltene, gemischte Keton wird mit Chromsäuregemisch oxydirt. Man erhält Benzoësäure und Isobuttersäure, leicht kenntlich am charakteristischen Calciumsalze. Also ist $C_4H_9.CO.C_6H_5 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ und das in der Valeriansäure enthaltene Radikal C_4H_9 ist Isobutyl.

1. Dimethylketon (Aceton) $C_3H_6O = CH_3.CO.CH_3$. *Vorkommen.* Findet sich spurenweise im normalen Harne, im Kuh-, Hunde- und Katzenharn; in Exsudaten und Transsudaten, im menschlichen Blut (JACKSCH, *H.* 6, 554). Tritt in gröſserer Menge in pathologischen Fällen auf, so bei hohem, kontinuirlichem Fieber (Acetonurie) bei Diabetes mellitus (PETTERS, KAULICH, BETZ, *J.* 1861, 805), neben Weingeist (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 362). — *Bildung.* Wurde schon von BECHER, LEMERY, ROUELLE, STAHL u. s. w. bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze beobachtet, aber erst von LIEBIG, (*A.* 1, 225) und DUMAS (*A. ch.* [2] 49, 208) richtig analysirt. Bei der trockenen Destillation der Citronensäure (ROBIQUET, *Berz. Jahresb.* 18, 502). Bei der trocknen Destillation des Holzes (daher im rohen Holzgeist) (VÖLCKEL, A. 80, 310). Bei der Oxydation der Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, *J.* 1858, 585). Bei der Destillation von Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 279). Aus β-Monobrompropylen $CH_3.CBr:CH_2$ mit HgO und Essigsäure bei 100° (LINNEMANN, *A.* 138, 125), oder aus β-Brompropylen und 20 Vol. H_2O bei 190°; aus Propylenbromid $CH_3.CHBr.CH_2Br$ und 6 Vol. H_2O bei 180°. Propylenchlorid, mit 20 Vol. H_2O auf 210° erhitzt, giebt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, *A.* 161, 58). β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$ wird von koncentrirter H_2SO_4 unter Entwickelung von HCl absorbirt. Destillirt man das Produkt mit Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 365). I. $CH_3.CCl:CH_2 + H_2SO_4 = CH_3.C(SO_4H):CH_2 + HCl$. — II. $CH_3.C(SO_4H):CH_2 + H_2O = CH_3.C(OH):CH_2 + H_2SO_4$. — III. $CH_3.C(OH):CH_2 = CH_3.CO.CH_3$. Aceton ensteht, neben Mesitylen, beim Destilliren der Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in koncentrirter H_2SO_4 mit Wasser (SCHROHE, *B.* 8, 367). Beim Einleiten von Allylen in eine wässerige Sublimatlösung bei 90—95° (KUTSCHEROW, *B.* 17, 15). $2C_3H_4 + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2C_3H_6O + 6HgCl_2 + H_2O$. Aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (FREUND, *A.* 118, 11). — *Darstellung.* Durch Destillation von Baryumacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Nebenprodukte. — Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über $CaCl_2$ oder besser durch Darstellung von Acetonnatriumdisulfit. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxalsäure, Benzoësäure) binden. Chamäleonlösung ist in der Kälte ohne Wirkung auf Aceton und kann daher zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, säurehaltiges Aceton wird mit Pottaschelösung geschüttelt, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über $CaCl_2$ entwässert.

Pfeffermünzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 56,3° (REGNAULT), 56,53° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 212); spec. Gew. = 0,8144 bei 0°; = 0,79945 bei 13,9° (KOPP, *A.* 64, 214); = 0,81858 bei 0°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Spec. Gew. = 0,8179 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 675. Spec. Gew. = 0,7920 bei 19,8°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 172. Spec. Gew. = 0,7506 bei 56°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 5,189$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Molekularbrechungsvermögen = 25,52 (ber. = 25,61) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch $CaCl_2$ u. s. w. ausgeschieden. Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen Ameisen- und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein

Gemenge von Ag_2O und Wasser bei 100° (LINNEMANN). Mit stark erhitztem $ZnCl_2$ in Berührung, entstehen Gase (wenig C_2H_4, C_3H_6 ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *Bl.* 32, 422). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Wasserstoff, CO, C_3H_6 und etwas Acetylen (JAHN, *M.* 1, 691). Chromsäure (oder $KMnO_4$ — HERCZ, *A.* 186, 259) oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure (resp. CO_2). Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform. Ebenso entsteht mit Brom und Kalilauge Bromoform (und Essigsäure) und mit Jod und Kalilauge Jodoform. Liefert mit PCl_3, in Gegenwart von $AlCl_3$, das Chlorid der diacetonylphosphinigen Säure. Liefert mit PCl_3 Diacetonphosphorchlorür (siehe Phosphorverbindungen). PCl_5 erzeugt β_2-Dichlorpropan $CH_3.CCl_2.CH_3$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$. Ebenso wirkt PCl_3Br_2 unter Bildung von β-$CH_3.CBr_2.CH_3$. In Gegenwart von Wasser wird Aceton von Natrium zu Isopropylalkohol und Pinakon $C_6H_{12}(OH)_2$ reducirt. Verhalten des Acetons gegen Ammoniak und Basen siehe unter Ammoniakabkömmlinge des Acetons.

Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschtem Kalk einige Wochen stehen, so erhält man Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$ (FITTIG, *A.* 110, 32). Ebenso wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 245; PAWLOW, *A.* 188, 128) und Chloraluminium (LOUISE, *Bl.* 39, 522). Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton einige Tage stehen bleibt. Hierbei entstehen gleichzeitig Xyliton und Dixyliton. — Beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol entstehen Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$, Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ und das Nitril der Phoronsäure $C_{11}H_{16}O_4$ (PINNER, *B.* 14, 1070; 15, 576). Beim Destilliren von Aceton mit koncentrirter Schwefelsäure geht Mesitylen C_9H_{12} über.

$$\text{I. } 2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O. \text{ — II. } 3C_3H_6O - 2H_2O = C_9H_{14}O.$$
$$\text{III. } 3C_3H_6O - 3H_2O = C_9H_{12}.$$

Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbasische Mesitylschwefelsäure $C_3H_5.SO_3H$ entstehen, die beim Erhitzen mit Kali Mesityloxyd liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487). Nach KANE (*P.* 44, 479) entsteht beim Mischen, ohne abzukühlen, von 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Vitriolöl die Mesitylschwefelsäure $C_6H_{10}O.H_2SO_4$, deren Kalksalz $C_6H_{10}O.CaSO_4 + H_2O$ in kleinen Krystallen anschiefst. Wendet man auf 1 Vol. Aceton 2 Vol. H_2SO_4 an, so resultirt die Uebermesitylschwefelsäure $C_3H_6O.H_2SO_4$, deren Kalksalz $C_3H_6O.CaSO_4$ zerfliefsliche Körner und kleine Säulen bildet. Beim Destilliren von Aceton mit Phosphor und Jod soll eine mesitylunterphosphorige Säure entstehen, deren Baryumsalz $(C_3H_6PO_2)_2Ba$ in Körnern krystallisirt (KANE, *J. pr.* 15, 141). Durch Vermischen von Aceton mit glasiger Phosphorsäure entsteht nach KANE (*J. pr.* 15, 144) eine Mesitylphosphorsäure, deren Natriumsalz $Na.C_3H_6PO_4 + 2^1/_2H_2O$ in dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Salzsäuregas, in ein Gemisch von Aceton und Bittermandelöl geleitet, erzeugt Dibenzylidenaceton $(C_8H_7)_2.CO$. Aceton verbindet sich, selbst bei 150° nicht mit Chloroform. Setzt man aber dem Gemisch festes Aetzkali zu, so wird sofort das Additionsprodukt $CHCl_3.C_3H_6O$ gebildet. Ebensolche Verbindungen entstehen aus $CHBr_3$ oder CCl_4, Aceton und Kali (WILLGERODT, *B.* 14, 2451).

Nachweis des Acetons. Man versetzt mit Kalilauge und Jod, wobei Jodoform ausfällt. Enthält die zu untersuchende Substanz Alkohol, so verwendet man Ammoniak und eine Lösung von Jod in NH_4J (GUNNING, *Fr.* 24, 147). — Man giefst die acetonhaltige Flüssigkeit in Sublimatlösung, die vorher mit alkoholischem Kali bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt worden ist, und schüttelt stark um. Die filtrirte Lösung ist, bei Gegenwart von Aceton, quecksilberhaltig (Nachweis durch $SnCl_2$ oder Schwefelammonium) weil Aceton, in Gegenwart von Kali, HgO löst (REYNOLDS; GUNNING, *Fr.* 24, 148). — Nachweis durch Nitroprussidnatrium: *Fr.* 24, 148, 150. — Nachweis durch Bildung von Indigo, unter Zusatz von o-Nitrobenzaldehyd: PENZOLDT, *Fr.* 24, 149.

Verbindungen des Acetons. Acetonquecksilberoxyd $2C_3H_6O.3HgO$. *Bildung.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte Flüssigkeit und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *Z.* 1871, 254). Entsteht auch beim Auflösen von HgO in Aceton (KUTSCHEROW, *B.* 17, 20). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung des Körpers gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen. Wird durch HCl in Aceton und $HgCl_2$ zerlegt. Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag, $2C_3H_6O.3HgO.nHgCl_2$.

Verbindung mit $CaCl_2$. Gepulvertes $CaCl_2$ und Aceton werden zuerst breiig, erwärmen sich dann und bilden eine trockene Masse, die bei 100° nichts abgiebt. Erst auf Zusatz von Wasser lässt sich bei 80—83° Aceton abdestilliren (HLASIWETZ, *J.* 1850, 394).

Acechlorplatin $C_6H_{10}O.PtCl_2$ erhielt ZEISE (*A.* 33, 29) in gelben Krystallen beim Behandeln von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesityloxydes.)

Acetonhydrofluorid $C_3H_6O.HFl$. Siedep.: 55° (LANDOLPH, *Bl.* 40, 302).

Acetondihydrofluorid $C_3H_6O.2HFl$. Siedep.: 12—15° (LANDOLPH).

Borsäureaceton $C_3H_6O(BHO)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Fluorborsäureaceton und Kohlenwasserstoffen (C_6H_{14} [?] — Siedep.: 162—165° und C_9H_{18} [?] — Siedep.: 130°), beim Sättigen von Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, 1582). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50°. Raucht stark an feuchter Luft. Brennt mit grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure.

α-Fluorborsäureaceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Siedep.: 120—122°. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie Borsäureaceton.

β-Fluorborsäureaceton $C_3H_6O.H_3Fl_3B_4O_4$. *Bildung.* Aus BFl_3 und Aceton (LANDOLPH). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 90—92°. Verhält sich gegen Wasser u. s. w. wie Borsäureaceton.

Aceton liefert mit Phosphoniumjodid ein öliges Gemenge der Verbindungen $(C_3H_6O)_2.PH_4J$ und $(C_3H_6O)_3.PH_4J$ (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 56).

Aceton und Alkalidisulfite. $C_3H_6O + NH_4.HSO_3$. Blättchen (STÄDELER, *A.* 111, 307). — $C_3H_6O.NaHSO_3$. *Darstellung.* Man schüttelt Aceton mit einer koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. Entwickelt beim Kochen mit Sodalösung Aceton. — $C_3H_6O.KHSO_3$ (LIMPRICHT).

Acetonsulfonsäure $C_3H_6SO_4 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Chloraceton und K_2SO_3 (BENDER, Z. 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren, in der Wärme, nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystallisirtes Cyanaceton.

Salze: BENDER, *B.* 4, 517. Die Salze sind in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. — $K.C_3H_5SO_4$. Blätterige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. Schmelzp.: 140°. — $Cu.\bar{A}_2 + {}^4/_3H_2O$. Bläulichgrüne Blättchen.

Eine Säure $C_3H_6SO_4$ entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Citronensäure (WILDE, *A.* 127, 174).

Acetonchloroform $C_4H_7Cl_3O = C_3H_6O.CHCl_3 = (CH_3)_2.C(CCl_3).OH$. *Darstellung.* In ein abgekühltes Gemisch von 25 g Aceton und 25 g $CHCl_3$ trägt man allmählich 5 g gepulvertes Kali ein, giefst nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit vom Chlorkalium u. s. w. ab und wäscht dieses mit etwas Aether. Der Aether wird zur abgegossenen Flüssigkeit gefügt und letztere aus dem Wasserbade destillirt. (Das Destillat liefert, auf Zusatz von 5 g KOH, eine neue Menge des Additionsproduktes.) Den Rückstand destillirt man mit Wasser und entfernt das zuerst übergehende Chloroform. Die später überdestillirenden Antheile des Additionsproduktes werden für sich destillirt (WILLGERODT, *B.* 14, 2451; 16, 1585).

In dem Niederschlage von KCl von der Darstellung des Acetonchloroforms finden sich die Kaliumsalze einiger organischer Säuren $C_7H_{14}O_4$ und $C_{11}H_{20}O_6$ (?). Diese Säuren sind destillirbar und liefern beim Erhitzen mit Wasser auf 200° Oxyisobuttersäure. $C_{11}H_{20}O_6 + H_2O = 2C_4H_8O_3 + CO(CH_3)_2$ (WILLGERODT, *B.* 15, 2308).

Campherartig riechende Krystalle. Schmelzp.: 96—97°; Siedep.: 167°. Scheidet sich aus Lösungen mit $^1/_2H_2O$ aus und schmilzt dann schon bei 80—81°. Bei der Destillation für sich entweicht das Krystallwasser; ebenso beim Behandeln mit CS_2, $CHCl_3$ ... Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Krystalle rotiren sehr lebhaft, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Löst und zersetzt sich in kaltem Vitriolöl. Reducirt langsam ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in HCl und Oxyisobuttersäure.

Blausäureaceton (Oxyisobuttersäurenitril) $C_4H_7NO = (CH_3)_2.C(OH).CN$. Aceton verbindet sich, unter Wärmeentwickelung, mit wasserfreier Blausäure zu einer bei 120° siedenden Flüssigkeit, welche mit Silberlösung in AgCy und Aceton zerfällt (URECH, *A.* 164, 255). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Blausäureaceton und Alkohol entsteht salzsaurer Oxyisobutyroimidoäthyläther $(CH_3)_2.C(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$.

Beim Digeriren von Aceton mit wässeriger Blausäure (von 25 %) oder bei der Einwirkung von nascirender Blausäure auf Aceton entsteht zunächst Blausäureaceton, welches beim Verdunsten seiner Lösungen in Blausäure und Diacetoncyanhydrin zerfällt (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1971). Blausäure-Aceton verbindet sich, beim Erwärmen mit

(1 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 50—60°, zu α-Amidoisobuttersäurenitril $(CH_3)_2$.$C(NH_2).CN$ (T., FR.).

Diacetoncyanhydrin $C_7H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C(OH)O.C(CN)(CH_3)_2$ entsteht, wenn 1 Mol. KCy mit 2 Mol. Aceton übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zugetropft wird. Man schüttelt mit Aether aus (URECH, *A.* 164, 259). $2C_3H_6O + KCN + HCl = (CH_3)_2$.$C(OH).O.C(CH_3)_2CN + KCl$. — Es ist in H_2O und Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus in dicken Prismen. Sublimirt in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in NH_4Cl, Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit $CaCl_2$ zu $C_7H_{13}NO_2.CaCl_2 + 5H_2O$.

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCN, KCNO und Aceton einwirken, so entsteht Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2$.

Chloracetulminsäure $C_7H_{11}ClO_2$. *Bildung.* Aus Aceton, Chloroform und Natrium (HARDY, *J.* 1863, 330). — Braune, klebrige Masse. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Acetulminsäure $C_7H_{12}O_2$ und Dioxyacetulminsäure $C_7H_{12}O_4$.

Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Ammoniak verbindet sich, schon in der Kälte, mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin $C_6H_{13}NO$, Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO$ u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$.

1. **Diacetonamin** $C_6H_{13}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$. *Darstellung.* Mit NH_3 gesättigtes Aceton wird nach drei bis vier Wochen auf die, zur Bildung von saurem Salz, nöthige Menge pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, *A.* 189, 214) gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Thermometer auf 77° steht. Nun wird kochendheifs filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt unlöslich zurück, und aus dem Filtrat krystallisirt das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge bleibt noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1384). — Durch, zum Sieden erhitztes, Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° erwärmtes Rohr und werden dann kondensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoniumsulfat ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher abdestillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisirt Diacetonaminsulfat (HEINTZ, *A.* 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen, durch Zusatz von koncentrirter Natronlauge und Schütteln mit Aether, gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der Wärme. Beim Destilliren zerfällt es zum gröfsten Theile in NH_3 und Mesityloxyd $C_6H_{10}O$. Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit NH_3 zu Diacetonamin. $C_6H_{10}O + NH_3 = C_6H_{13}NO$. Die Salze des Diacetonamins zerfallen, beim Behandeln mit Kaliumnitrit, in Mesityloxyd und Diacetonalkohol $C_6H_{12}O_2$. Bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Trioxymethylen, Amidodimethylpropionsäure $C_5H_{11}NO_2$ und wenig Amidodimethylessigsäure (HEINTZ, *A.* 198, 45). Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Salzsaures Diacetonamin verbindet sich mit Blausäure zu Blausäurediacetonamin, Carbylodiacetonamin (s. u.), Amidodimethylessigsäure und Nitrilodiacetonamin (s. u.). Von Natriumamalgam wird Diacetonamin zu Amidotrimethylisobutylcarbinol $NH_2.C_6H_{12}.OH$ reducirt. Diacetonamin verbindet sich, bei längerem Kochen, mit Aceton zu Triacetonamin $C_9H_{17}NO$. Wird durch festes Kali allmählich in das Anhydrid $C_{12}H_{24}N_2O$ übergeführt.

$C_6H_{13}NO.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, *A.* 175, 252). — $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerothe, monokline Prismen, in kochendem Alkohol ziemlich löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Salzes in kochendem absolutem Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_2$, welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschiefst. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $(C_6H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Krystallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslicher. — Dioxalat $C_6H_{13}NO.C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat $(C_6H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt in monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat $C_6H_{13}NO.C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$ bildet goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Carbylodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht, neben dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins und wenig Amidodimethylessigsäure $(NH_2)C(CH_3)_2.CO_2H$ beim zehnstündigen Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässeriger Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schwer in Alkohol unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit rauchender Salzsäure in NH_4Cl und Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$.

Nitrilodiacetonamin $C_7H_{14}N_2O$. *Bildung.* Siehe Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 342). — Die freie Base krystallisirt rhombisch (LÜDECKE, *J.* 1882, 379). Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether und zieht CO_2 aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100—110° unverändert bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber NH_3 und Amidotrimethylbutyllaktid, resp. Amidotrimethyloxybuttersäure. — $(C_7H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $(C_7H_{14}N_2O)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Blausäurediacetonamin $C_6H_{13}NO.HCN$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, *A.* 189, 231). — Es bildet rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zersetzung und Abscheidung von HCN. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure tritt Spaltung in Amidotrimethylbutyllaktid $C_7H_{13}NO_2$ und Salmiak ein.

Anhydrid $C_{12}H_{24}N_2O = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N:C(CH_3).CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Diacetonamin mit festem Kali (ANTRICK, *A.* 227, 381). Man schmilzt die erhaltenen Krystalle auf dem Wasserbade, löst sie dann in Aether, giefst Ligroïn zur Lösung und destillirt den Aether ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus absolutem Aether umkrystallisirt. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in NH_3, Diacetonamin und Mesityloxyd (?). — $(C_{12}H_{24}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Kleine Prismen.

Methyldiacetonamin $C_7H_{15}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Bei zweimonatlichem Stehen von, mit Methylamin gesättigtem, Aceton neben anderen Basen, deren Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 38). — *Darstellung.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, der Niederschlag der Dioxalate mit Aetheralkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit $PtCl_4$ im Vakuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aether-Alkohol und krystallirt ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methylamindoppelsalz (in sehr feinen Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in grofsen Prismen.

Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Methylamin und Mesityloxyd. — Das salzsaure Salz ist sehr zerfliefslich. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, hellrothe, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol. — $(C_7H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_2$. Entsteht, neben dem Platinchloriddoppelsalz, bei dessen Darstellung. Tiefrothe Krystalle. — $C_7H_{15}NO.HCl.AuCl_3$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — Das Nitrat und Sulfat sind syrupartig. — Neutrales Oxalat $(C_7H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche, sehr zerfliefsliche Krystalle; äufserst schwer löslich in absolutem Alkohol. — Dioxalat $C_7H_{15}NO.C_2H_2O_4$. Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von, mit Dimethylamin gesättigtem, Aceton (GÖTSCHMANN, *A.* 197, 27). — *Darstellung.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den Niederschlag durch H_2S und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch fällt nur Dimethyldiacetonamindoppelsalz aus.

Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd und Dimethylamin.

Das salzsaure Salz krystallisirt sehr schwer und ist sehr zerfliefslich. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe Täfelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in starkem Alkohol; — $C_8H_{17}NO.HCl + NH(CH_3)_2.HCl + PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 4,2 Thle; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Lange, goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,68 Thle. Beim Erwärmen oder längeren Stehen der wässerigen Lösung scheidet sich Gold aus. — Das Nitrat ist sehr zerfliefslich und unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Sulfat krystallisirt kaum. — Dioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

Aethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO = CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH(C_2H_5)$. *Bildnng.* Durch sechsstündiges Erhitzen von, mit Aethylamingas gesättigtem, Aceton auf 80_0 (EPPINGER, *A.* 204, 51). Man fällt das Rohprodukt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt, durch Behandeln mit heifsem Wasser, das leichter lösliche Aethylaminplatinsalz. Eine höher kondensirte Acetonbase bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton einwirken, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin.

Das freie Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylamin und Mesityloxyd. $C_8H_{17}NO = C_2H_5.NH_2 + C_6H_{10}O$.

$C_8H_{17}NO.HCl$. Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt bei 100—105° in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. — $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,14 Thle. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird diese Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in grofsen schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. Salz. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Schmilzt in Wasser von über 70°. — $(C_8H_{17}NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat $(C_8H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Dioxalat $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat $C_8H_{17}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blassgelbe Prismen; löst sich nicht schwer in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether.

Diäthylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (EPPINGER).

Diacetonamin und Aldehyde. a. **Vinyldiacetonamin** $C_8H_{15}NO = \begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ CH_3.\dot{C}H.NH.\dot{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit NH_3, in Gegenwart von Aldehyd (HEINTZ, *A.* 178, 326; 189, 214; 191, 122). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. Paraldehyd 50—60 Stunden lang am Kühler. Das gefällte Vinyldiacetonamin wird, in dem Masse der Bildung, abfiltrirt und das Filtrat weiter gekocht. Zuletzt verdampft man die Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und dann mit kochendem Alkohol, wobei wieder Vinyldiacetonaminoxalat zurück bleibt. Man löst dieses Salz in wenig heifsem Wasser und fällt die Lösung mit Alkohol (E. FISCHER, *B.* 17, 1793).

Die freie Base ist flüssig. Erstarrt bei — 15° krystallinisch und schmilzt dann bei + 27°. Siedet bei 199—200°. Zerfliefst schnell an der Luft. Wird von Natriumamalgam in Vinyldiacetonalkamin $C_8H_{17}NO$ umgewandelt. — $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Flache, kurze Prismen. — $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Alkohol. — $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$.

Vinyldiacetonalkamin $C_8H_{17}NO = \begin{matrix} CH_2.CH(OH).CH_2 \\ CH_3.\dot{C}H.NH —— \dot{C}(CH_3)_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO$ mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 17, 1794). — *Darstellung.* Wie bei Triacetonalkamin.

Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Aether. Liefert mit Vitriolöl Vinyldiacetonin $C_8H_{15}N$.

Vinyldiacetonin $C_8H_{15}N$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Vinyldiacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 1795). Man übersättigt das Gemisch mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit festem Kali versetzt, die abgeschiedene Base an HJ gebunden, das umkrystallisirte Salz durch KOH zerlegt und die freie Base über BaO entwässert.

Betäubend riechendes Oel. Siedep.: 137° bei 741 mm. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert ein Nitrosoderivat. Bildet kein Hydrat. Verbindet sich mit HJ zu Jodtrimethylpiperidin $C_8H_{16}JN$. — $C_8H_{15}N.HBr$. Kleine Pyramiden. — $C_8H_{15}N.HJ$. Kugelförmig vereinigte Nadeln.

Jodtrimethylpiperidin $C_8H_{16}JN$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Vinyldiacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (FISCHER, *B.* 17, 1797). — Rektanguläre Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 60°. Fast unlöslich in Wasser. — $C_8H_{16}JN.HJ$. Sehr schwer löslich in Wasser.

b. **Isovalerdiacetonamin** $C_{11}H_{21}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.\dot{C}H.NH.\dot{C}(CH_3)_2$ (mit Brücke $CH_2.CO.CH_2$). *Bildung.* Bei zehnstündigem Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Isovaleraldehyd (ANTRICK, *A.* 227, 367). Man verdunstet die Lösung etwas, löst das ausgeschiedene Oxalat in ganz verdünnter Salzsäure, übersättigt die Lösung stark mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Derbe Nadeln (aus absolutem Aether). Erweicht bei 15° und schmilzt bei 21—22°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — $(C_{11}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 205°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser; löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_{11}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

c. **Oenanthdiacetonamin** $C_{13}H_{25}NO = C_6H_{13}.\dot{C}H.NH.\dot{C}(CH_3)_2$ (mit Brücke $CH_2.CO.CH_2$). *Bildung.* Bei vierzehnstündigem Kochen gleicher Gewichtstheile Diacetonaminoxalat und Oenanthol mit der dreifachen Menge Alkohol (ANTRICK, *A.* 227, 370). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 29,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — Oxalat $(C_{13}H_{25}NO)_2.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 150°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Wasser.

2. **Triacetonamin** $C_9H_{17}NO + H_2O = NH\langle{C(CH_3)_2.CH_2 \atop C(CH_3)_2.CH_2}\rangle CO + H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin (HEINTZ, *A.* 178, 305). $C_6H_{13}NO + C_3H_6O = C_9H_{17}NO + H_2O$. — *Darstellung.* Man leitet NH_3 durch siedendes Aceton (wie S. 800) und vermischt den Rückstand im Siedegefäfs mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesogen, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heifs abfiltrirt. Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet war, verdampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absolutem Alkohol und kocht dann mit absolutem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heifsen Lösung krystallisirt saures oxalsaures Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsaure Triacetonaminsalz hält noch etwas einer isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether aus. Das Triacetonamin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt gelöst.

Triacetonamin krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit einem Molekül Wasser in grofsen quadratischen Tafeln. Aus trockenem Aether krystallisirt es wasserfrei in Nadeln. Es riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und Aether. Reagirt schwach alkalisch. Schmilzt wasserhaltig bei 58°, wasserfrei bei 39,6°. Bei rascher Destillation kann es unzersetzt verflüchtigt werden. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4$ (HEINTZ, *A.* 198, 69). Wird von Natriumamalgam zu Triacetonalkamin (s. u.) reducirt. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin, $N(C_2H_5)_4J$, Dehydrotriacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 201, 100).

Beim Erhitzen von Triacetonamin mit 8—10 Vol. Salzsäure (1,17), auf 130° entstehen Diacetonamin und NH_3; mit rauchender Salzsäure, und bei 160° erhält man Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$, eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, *A.* 181, 70).

$C_9H_{17}NO.HCl$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in Prismen. — $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallisirt aus heifsem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Platinsalz des Diacetonamins. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonamindoppelsalzes (HEINTZ, *A.* 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schiefsen gelbe, schiefrhombische Prismen des wasserfreien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krystallisirt das Salz $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$ in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schiefrhombischen Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als das $PtCl_4$-Salz (HEINTZ, *A.* 174, 144). — Platinsalz mit Vinyldiacetonamin. $(C_8H_{15}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4 + 2H_2O$. 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 8,65 Thle. des wasserfreien Salzes. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2CrO_4$. Kleine, hellgelbe Krystalle; geht beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das saure Salz über. — $(C_9H_{17}NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (HEINTZ, *A.* 198, 87). — Das neutrale oxalsaure Salz $(C_9H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in Nadeln. In heifsem

Wasser ist es nicht viel löslicher (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. — Das saure oxalsaure Salz $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kaltem Alkohol, schwer in starkem Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

Nitrosotriacetonamin $C_9H_{16}(NO)NO$. Erwärmt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Triacetonamin mit Kaliumnitrit auf 85°, so scheidet sich öliges Nitrosotriacetonamin ab, das beim Erkalten erstarrt (HEINTZ, *A.* 185, 1; 187, 233). Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit Wasser, wobei es in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 72—73°; spec. Gew. = 1,14. In Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure entstehen Triacetonamin und kleine Mengen einer Base $C_9H_{18}N_2O$ u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und krystallisirtes Phoron. $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$.

Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO = NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\C(CH_3)_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.OH$. Lässt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Triacetonamin in wässerigen Alkohol einwirken, so erhält man Triacetonalkamin und wenig Pseudotriacetonalkamin (HEINTZ, *A.* 183, 303). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Triacetonamin in 10 Thln. Wasser, säuert mit HCl schwach an und trägt in die eiskalt gehaltene Lösung zweiprocentiges Natriumamalgam ein. Reagirt die Lösung alkalisch, so säuert man wieder mit HCl an und trägt so lange Natriumamalgam ein, bis freier Wasserstoff entweicht. Dann übersättigt man mit sehr koncentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus (E. FISCHER, *B.* 17, 1789). Triacetonalkamin löst sich im Aether, während die Pseudobase ungelöst zurückbleibt.

a. Triacetonalkamin krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen Tafeln. Schmelzp.: 128,5°. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in koncentrirtem Ammoniak weniger als in Wasser. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet mit HCl keine Nebel. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl Triacetonin $C_9H_{17}N$ (s. u.). — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln oder quadratischen Tafeln. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$ krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HCl enthaltendem Alkohol zerfällt es in $PtCl_4$ und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetonamin $(C_9H_{19}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4$ erhielt HEINTZ (*A.* 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenügend reducirte Lösung von Triacetonamin mit $PtCl_4$ gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus seinen Komponenten zusammengesetzt werden.

b. Pseudotriacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ ist in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Krystallisirt. Schmelzp.: 180°; sublimirbar (HEINTZ, *A.* 183, 308). Beim Erwärmen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° entsteht Pseudotriacetonin $(C_8H_{14}N)x$ (?), das bei 128° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach E. FISCHER (*B.* 17, 1792) kommt dem Pseudotriacetonalkamin vielleicht die Formel $(C_8H_{16}NO)x$ zu. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$. Rhombische Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1882, 499).

Methyltriacetonalkamin $C_{10}H_{21}NO = C_9H_{18}O.N(CH_3)$. *Bildung.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Triacetonalkamin mit 2 Thln. Methyljodid und 3 Thln. Holzgeist auf 100° (E. FISCHER, *B.* 16, 1605). — Krystallisirt aus Wasser in feinen, wasserhaltigen Blättchen, die bei ungefähr 60° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über P_2O_5, im Vakuum; die wasserfreie Base schmilzt bei 74°. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, scheidet sich aber beim Erhitzen gröſstentheils wieder aus. Stark alkalisch. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl in Methyltriacetonin über. Das Hydrochlorid und Sulfat sind in Wasser leicht löslich.

Triacetonin $C_9H_{17}N = NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.CH_2\\C(CH_3)_2.CH\end{matrix}\right\rangle CH$ (?). *Bildung.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Triacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 16, 1604). Man übersättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Kali und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit festem Kali versetzt und die freie Base an HBr gebunden (FISCHER, *B.* 17, 1789).

Flüssig. Siedep.: 146—147° bei 740 mm. Riecht nach Piperidin. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von Sn + HCl reducirt. Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem in langen Nadeln krystallisirenden Hydrate, das bei gelindem Erwärmen in seine Komponenten zerfällt. Verbindet sich mit HJ zu Jodtetramethylpiperidin $C_9H_{18}JN$ (s. u.). — Giftig.

$C_9H_{17}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. — $C_9H_{17}N.HBr$. Groſse Prismen (aus Wasser).

Nitrosotriacetonin $C_9H_{16}N_2O = C_9H_{16}N(NO)$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen

einer Lösung von Triacetoninsulfat mit KNO_2 (FISCHER, *B.* 17, 1790). — Gelbliche Tafeln (aus Aether). Riecht campherartig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Methyltriacetonin $C_{10}H_{19}N$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Methyltriacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl, auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 1791). — Betäubend riechendes Oel. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet kein Hydrat. Wird von wässeriger salpetriger Säure nicht angegriffen.

Jodtetramethylpiperidin $C_9H_{18}JN$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Triacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (FISCHER, *B.* 17, 1791). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Das Hydrojodid bildet in Wasser schwer lösliche Prismen.

3. **Triacetondiamin** $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf Aceton, in etwas gröfserer, wenn ein Gemenge von 1 Thl. CS_2, 1 Thl. Aceton und 2 Thln. koncentrirtem wässerigem Ammoniak vier Wochen stehen bleibt (HEINTZ, *A.* 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins benutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses Salz löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniaksalz beigemengt, so lässt sich dieses durch partielles Fällen mit $PtCl_4$ fortschaffen.

Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Zweisäurige Base. Das salzsaure Salz zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_4Cl und salzsaures Triacetonamin. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl$. Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser in grofsen Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol. — $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Dioxalat. — Dioxalat $C_9H_{20}N_2O.2C_2H_2O_4 + H_2O$. Monokline Prismen (aus Wasser). Reichlich löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

4. **Dehydrodiacetonamin** $C_6H_{11}N$ (?). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins enthalten und geht bei der Destillation derselben mit Alkali über (HEINTZ, *A.* 183, 283). — Das Platindoppelsalz bildet blätterige, in kaltem Wasser äufserst schwer lösliche Krystalle.

5. **Dehydrotriacetonamin** $C_9H_{15}N = C\begin{matrix}\diagup CH.C(CH_3)_2 \diagdown \\ \diagdown CH.C(CH_3)_2 \diagup\end{matrix}NH$ (?). Bildet sich neben Di- und Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 174, 166; 183, 276). Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxalsauren Diacetonamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -triacetonamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter HCl. Man fällt mit $PtCl_4$ und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. Entsteht auch als Hauptprodukt bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 135—140° von 20 g Aceton mit 8 g Acetamid und 30 g $ZnCl_2$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 342). — Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: 158° (H.); 162 bis 163° (C., S.). Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation. Verhalten gegen Reduktionsmittel: CANZONERI, SPICA, *G.* 15, 1. — Das Platindoppelsalz $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in schiefrhombischen Prismen. Unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$. Lange Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 125—127° (C., SP.). Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in Alkohol.

Dehydropentacetonamin $C_{15}H_{23}N$ entsteht aus Triacetonamin und rauchender HCl bei 160° (s. Triacetonamin S. 803).

6. **Acetonin** $C_9H_{18}N_2$. Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, 1 Vol. CS_2 und 2 Vol. Ammoniak 10—12 Tage stehen (HLASIWETZ, *A.* 76, 294), so erhält man gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin $C_9H_{18}N_2.H_2CS_3$ („Carbothiacetonin"). Dasselbe Salz entsteht aus trithiokohlensaurem Ammoniak $(NH_4)_2CS_3$ und Aceton (MULDER, *A.* 168, 228). $3C_3H_6O + (NH_4)_2CS_3 = C_{10}H_{20}N_2S_3 + 3H_2O$. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln, schon beim Kochen mit Alkohol, H_2S, CO_2 und NH_3. Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch reagirende gelbe Flüssigkeit. — $C_9H_{18}N_2.2HCl + H_2O$. Zerfliefsliche Prismen. — $C_9H_{18}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen. — Das dithiocarbaminsaure Salz $C_9H_{18}N_2(CH_3NS_2)_2$ (= thiocarbaminsaures Diacetonamin?) entsteht beim Uebergiefsen von 30 g $NH_2.CS_2.NH_4$ mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, in Wasser löslichen Krystallen.

Heintz (*A.* 201, 102) erhielt bei Wiederholung von Mulder's Versuchen nur Diacetonamin, neben Triacetonamin, einer sehr geringen Menge Triacetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

Thiacetonin $C_9H_{19}NS_2$ (?). *Bildung.* Aceton wird abwechselnd mit NH_3 und mit H_2S gesättigt (Städeler, *A.* 111, 311). $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2S = C_9H_{19}NS_2 + 3H_2O$ (?). Es entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Thiacetonin krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit Säuren krystallisirende Salze.

Schwefelhaltige Acetonbase (Heintz, *A.* 203, 236). Gelegentlich der Darstellung von Triacetondiamin (aus Aceton, NH_3 und CS_2) schied die vom Dioxalat dieser Base abfiltrirte alkoholische Lösung, beim Abkühlen, einen krystallisirten Körper $C_6H_{12}N_2SO_8$, das äthyloxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die freie Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base $C_3H_8N_2S$, deren Platinsalz $(C_3H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

Substitutionsprodukte des Acetons. Chlorderivate: Bischoff, *B.* 5, 863, 963; 8, 1329.

Monochloraceton $C_3H_5ClO = CH_3.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (Riche, *A.* 112, 321). Aus Aceton und HClO (Mulder, *B.* 5, 1010). Beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (Mulder). Durch Lösen von α-Epidichlorhydrin $CH_2Cl.CCl:CH_2$ in koncentrirter Schwefelsäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (Henry, *B.* 5, 190). Aus Brompropylen C_3H_5Br oder Chlorpropylen mit HgO und ClHO (Linnemann, *A.* 138, 122).

Bei 119° siedende Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Spec. Gew. = 1,162 bei 16° (Linnemann, *A.* 134, 171). Färbt sich mit überschüssiger Potasche carminroth. Wird durch Zn und HCl zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt zu Glykol-, Essig- und Ameisensäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$ zu schön krystallisirtem $C_3H_5ClO.NaHSO_3$ (Barbaglia, *B.* 6, 320). Kaliumsulfit bildet Acetonsulfonsäure; Kaliumacetat den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. Setzt sich mit KCN in Cyanaceton um. Liefert mit Rhodanbaryum Rhodanaceton, während mit Rhodanammonium Propiminrhodanid $C_4H_6N_2S$ (S. 810) entsteht. Verbindet sich mit CNH zum Nitril der Chloroxyisobuttersäure.

Dichloracetone $C_3H_4Cl_2O$. 1. a-Unsymmetrisches Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Aceton (Fittig, *A.* 110, 40). Chemisch reines Aceton mit trockenem Chlor, in der Kälte, völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloraceton über. Zur Reinigung erhält man das gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionnirt hierauf (Borsche, Fittig, *A.* 133, 112). Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetessigsäure-Aethylester mit Wasser auf 180° (Conrad, *A.* 186, 235). $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_3H_4Cl_2O + CO_2 + C_2H_5.OH$. — *Darstellung.* Man kocht vier bis fünf Stunden lang Dichloracetessigester mit Salzsäure (V. Meyer, Janny, *B.* 15, 1165).

Bei 120° siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,326 bei 0° (Theegarten, *B.* 6, 897); = 1,236 bei 21°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. PCl_5 erzeugt $C_3H_2Cl_4$ und wenig $C_3H_3Cl_5$. Liefert mit Hydroxylamin Acetoximsäure $C_3H_6N_2O_2$. Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird Gährungsmilchsäure gebildet (Linnemann, Zotta, *A.* 159, 248), während bei der Einwirkung von Kali blos Ameisensäure und Essigsäure entstehen (Mulder, *Z.* 1868, 51). Verbindet sich mit HCN zum Nitril der Dichloroxyisobuttersänre. KHS erzeugt einen gelben, zähflüssigen Körper C_3H_4SO, dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_3H_4SO.PbO.H_2O$ giebt (Mulder, *B.* 5, 1008). — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (Fittig).

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei 130—140° siedendes Dichloraceton. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in dieses über (Grabowsky, *B.* 8, 1438).

2. s-Symmetrisches Dichloraceton $(CH_2Cl)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit Chromsäuregemisch (Glutz, Fischer, *J.* 1871, 531; Markownikow, *Ж.* 5, 314; *A.* 208, 353). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (Völker, *A.* 192, 93). Beim Chloriren von Aceton (Barbaglia, *B.* 7, 468); Bischoff (*B.* 8, 1332) erhielt beim Chloriren von Aceton kein s-Dichloraceton. Aus α-Chlorallylchlorid $CH_2:CCl.CH_2Cl$ und ClOH (Henry, *J.* 1882, 439). — *Darstellung.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von $K_2Cr_2O_7$ in (23procentiger) Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt ab,

das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältemisch zum Erstarren gebracht (HÖRMANN, *B.* 13, 1707; vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 36, 19).

Aeufserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 42,5—43°; Siedep.: 168—169° bei 723 mm (H.); 171,7—172,8° (VÖLKER). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 172,5° (kor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe riechen ätzend und entzünden die Schleimhäute. Ruft, im flüssigen Zustande, nach einigen Stunden auf der Haut Blasen hervor. Verbindet sich langsam mit Blausäure zu $C_3H_4Cl_2O.CNH$, dem Nitril der Dichloracetonsäure. Wird durch ätzende und kohlensaure Alkalien leicht verändert. Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. — $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + 2^1/_2 H_2O$. Entsteht rasch bei 0°. Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält $3H_2O$ (HÖRMANN). Trikline, flache Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 608).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trockenem KCy Tetrachlordiacetoncyanhydrin $2C_3H_4Cl_2O.CNH$, das aus Aether und Alkohol krystallisirt (GLUTZ, FISCHER). Unlöslich in Wasser.

Trichloraceton $C_3H_3Cl_3O = CH_3.CO.CCl_3$. Bildet sich, wenn Chlor, namentlich nicht völlig trockenes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1331). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citrakonsaures oder chlorcitramalsaures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379).

Bei 170—172° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei 43—44° schmelzenden Hydrat $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$, das in vierseitigen Tafeln krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet wasserfreies Trichloraceton ab (KRÄMER, *B.* 7, 257). Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen das Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKI). Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Trichloracetonsäure.

Tetrachloraceton $C_3H_2Cl_4O = CH_2Cl.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von (holzgeisthaltigem) Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — *Darstellung.* Die bei 160—180° übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser der Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat für sich (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). — $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$ bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 177—180°. Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äufserst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit ab. Es löst sich in Wasser. Mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilreaktion.

Tri-Tetrachloracetonhydrat $C_3H_3Cl_3O + C_3H_2Cl_4O + 6H_2O$. Dünne Prismen. Schmelzp.: 30—32° (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). Salzsäuregas scheidet daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.

Pentachloraceton $C_3HCl_5O = CHCl_2.CO.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine koncentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, *Berz. Jahresb.* 26, 429). Beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo u. s. w.) mit HCl und $KClO_3$ (STÄDELER, *A.* 111, 293). Beim Einleiten von Chlor in (acetonhaltigen) Holzgeist, zuletzt unter Erwärmen (ST. CLOËZ, *A.* 111, 180). Beim Einleiten von trockenem Chlor in entwässertes Aceton, an der Sonne (CH. CLOËZ, *Bl.* 39, 638). — *Darstellung.* Man leitet Chlor durch einen auf 100° erhitzte Citronesäurelösung (2 Thle. Citronensäure, 3 Thle. Wasser) (CH. CLOËZ).

Nach Chloral riechendeFlüssigkeit. Siedep.: 192° bei 753 mm; spec. Gew. = 1,576 bei 14° (CH. CLOËZ). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei 0° $^1/_{10}$ seines Volumens auf. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit dem ein- bis zweifachen Volumen Wasser bei 0° stehen, so krystallisirt das Hydrat $C_3HCl_5O + 4H_2O$ in rhombischen Tafeln, Schmelzp.: 15—17°. Aetzende Alkalien zerlegen das Pentachloraceton in CO_2, HCl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dichloracetamid (CLOËZ, *A.* 122, 120) und Chloroform.

Ein isomeres Pentachloraceton (?) entsteht beim Behandeln von geschmolzenem s-Dichloraceton mit Chlor an der Sonne (CH. CLOËZ, *Bl.* 39, 639). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,617 bei 8°. Liefert mit wässerigem Ammoniak Trichloracetamid.

Perchloraceton $C_3Cl_6O = (CCl_3)_2CO$ wurde von PLANTAMOUR (*Berzel. Jahresb.* 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer koncentrirten wässerigen Citronensäurelösung mit Chlorgas im Sonnenlichte. — Bei 200—201° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,75 bei

10° (PL.). Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,744 bei 12° (CLOËZ, *A.* 122, 120). Verbindet sich mit Wasser bei 0° zu einem Hydrat $C_3Cl_6O + H_2O$, das in Blättern krystallisirt und bei 15° schmilzt. Durch Aetzkali wird Perchloraceton in KCl, K_2CO_3 und trichloressigsaures Kalium zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid (CLOËZ).

GRABOWSKY (*B.* 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erwärmen, und erhielt, aufser Dichloraceton, zwei Körper, $C_5H_7Cl_3O$ und $C_6H_7Cl_3O$. Der erstere ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.: 186° bei 735 mm; spec. Gew. = 1,330 bei 29°; Dampfdichte = 6,55—6,60 (Luft = 1; ber. = 6,56). Koncentrirte Kalilauge spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper $C_6H_7Cl_3O$ ist ebenfalls flüssig, siedet bei 206—208°; spec. Gew. = 1,326 bei 26°; Dampfdichte = 7,55 (ber. = 7,0). Koncentrirte Kalilauge oder H_2SO_4 wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das Produkt mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapoglucinsäure $C_9H_{10}O_5$. Wendet man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper $C_6H_{10}O_5$ (?) und eine Säure, deren Bleisalz $Pb(C_7H_9O_3)_2$ ist (MULDER, *Z.* 1868, 51).

Monobromaceton $C_3H_5BrO = CH_3.CO.CH_2Br$. Brom wirkt sehr heftig auf Aceton ein. Mischt man beide Körper bei 0°, so entsteht das sehr unbeständige Additionsprodukt $C_3H_6O.Br_2$ (LINNEMANN, *A.* 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in freiem Zustande aber sofort, mit Explosion zersetzt. — *Darstellung.* Man trägt 1 Mol. Brom in eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destillirt das ausgefällte Oel im Dampfstrome (SOKOLOWSKY, *Ж.* 8, 330). — Man leitet 138 Thle. Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, WAGNER, *A.* 204, 29).

Heftig riechende, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,99. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Trockenes Ammoniak, in die ätherische Lösung des Monobromacetons geleitet, giebt einen Niederschlag von Krystallnadeln $C_3H_5BrO.NH_3$ (SOKOLOWSKY). Silberoxyd bildet mit Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (LINNEMANN, *J.* 1873, 480). EMMERLING erhielt hierbei eine syrupförmige Säure $C_{12}H_{16}O_8.H_2O$, deren Baryumsalz $(C_{12}H_{13}O_7)_2Ba$ ein Gummi ist. Nach EMMERLING und WAGNER (*A.* 204, 37) hat die Säure die Formel $C_{12}H_{18}O_7$ und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol $CH_3.CO.CH_2(OH)$. Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von K_2CO_3 auf Bromaceton.

Dibromaceton $C_3H_4Br_2O$. 1. Unsymmetrisches $CH_3.CO.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY).

Flüssig. Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Riecht weniger heftig als Monobromaceton. Spec. Gew. = 2,5. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

2. Symmetrisches Dibromaceton $(CH_2Br)_2.CO$. *Bildung.* Aus symmetrischem Dijodaceton und AgBr (VÖLKER, *A.* 192, 96).

Lange Nadeln. Schmelzp.: 24°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in CS_2.

Tetrabromaceton $C_3H_2Br_4O$. *Bildung.* 1 Thl. Aceton wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt (MULDER, *J.* 1864, 330). Nach zwei Tagen wäscht man mit Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge von Penta- und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat $C_3H_2Br_4O + 2H_2O$ in Prismen und Tafeln ab. Schmelzp.: 42—43°. Unlöslich in Wasser.

Pentabromaceton C_3HBr_5O. Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. Aceton und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig Wasser (MULDER, *J.* 1864, 330; vgl. STEINER, *B.* 7, 505 u. 1284). Beim Erwärmen von Phlorobromin C_6HBr_9O mit Alkohol (BENEDIKT, *A.* 189, 168). Aus citronensaurem Kalium (CAHOURS, *A.* 64, 351; GRIMAUX, *J.* 1874, 522) oder Chelidonsäure (WILDE, *A.* 127, 167) und Brom. Aus wässeriger Brenztraubensäure und vier Atomen Brom bei 100° (WICHELHAUS, *A.* 152, 260).

In Wasser unlösliche Nadeln, rhombische Krystalle (DITSCHEINER, FRIEDLÄNDER, *J.* 1878, 626). Schmelzp.: 76° (BENEDIKT). Schwache Kalilauge zerlegt es in $CHBr_3$, KBr, ameisensaures und kohlensaures Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ, *A.* 122, 121).

Perbromaceton C_3Br_6O. *Bildung.* Aus salzsaurem Triamidophenol und überschüssigem Brom (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1145). — Krystallisirt aus $CHCl_3$ in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 107—109°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und reinem Aether. Löst sich unter Zersetzung in Alkohol. Kochende koncentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung; beim Erhitzen damit, im Rohr, auf 150° entstehen CO_2 und Brompikrin. Beim Kochen mit schwacher Natronlauge tritt Spaltung in CO_2 und $CHBr_3$ ein. Natriumamalgam führt in Isopropylalkohol über. Ammoniakgas, über

Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und Bromoform. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden zwei isomere Cyansäuren gebildet.

Chlorbromaceton $C_3H_4ClBrO = CH_2Cl.CO.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Oxydation von Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (THEEGARTEN, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende Krystalle, in Wasser wenig löslich. Schmelzp.: 34—35,5°. Siedep.: 177—180°. — Die Verbindung $C_3H_4ClBrO.NaHSO_3$ krystallisirt in Schuppen.

Dichlordibromaceton $C_3H_2Cl_2Br_2O + 4H_2O = CH_2Cl.CO.CClBr_2 + 4H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Digeriren von Dichlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$ mit Brom bei 100° (CARIUS, *A.* 155, 38). Beim Kochen von Dichlordibromacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Salzsäure (GONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1552). $C_4HCl_2Br_2O_3.C_2H_5 + HCl = C_2H_5Cl + CO_2 + C_3H_2Cl_2Br_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110° bis zum annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, *B.* 13, 1209; vgl. GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 32, 14). — Krystallisirt aus wässerigem Alkohol in rhombischen, sechsseitigen Tafeln (WOLFF, *A.* 150, 32). Schmelzp.: 55—56° (GRIMAUX, ADAM). In Wasser wenig löslich. Durch Erhitzen auf 60° spaltet sich der Körper in zwei Schichten: die untere ist öliges, in Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei 15—20°, unter Erwärmung, mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei 140—141° bei 20 mm (GR., *A.*); es krystallisirt in Blättchen, die bei Blutwärme schmelzen. Beim Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf 160° erhält man C_2H_5Cl, C_2H_5Br, Ameisen- und Glykolsäure. Wird durch HJ oder Zink und Schwefelsäure zu Aceton reducirt (LANGE, *B.* 6, 98). Wird von koncentrirter Barytlösung, in der Kälte, zerlegt unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt entsteht daneben CO_2, aber keine Oxalsäure (CLAUS, LINDHORST).

Chlortribromaceton $C_3H_2ClBr_3O$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin C_3H_6ClBrO (?), beim Eintröpfeln von Brom in, auf 100° erhitztes, Epichlorhydrin (GRIMAUX, ADAM, *Bl.* 33, 257). $C_3H_5ClO + 6Br = C_3H_2ClBr_3O + 3HBr$.

Schweres, sehr stechend riechendes Oel. Verbindet sich beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystallisirten Hydrat $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$, das bei 55° schmilzt und beim Trocknen leicht das Wasser verliert.

Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LINDHORST (*B.* 13, 1210) durch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit (3 Mol.) Brom und dem halben Volumen Wasser auf 110°. — Rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 50° (?).

Jodaceton C_3H_5JO. *Bildung.* Aus Chloraceton und KJ (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 530). Bei achttägigem Stehen von 200 ccm reinem Aceton mit 100 g Jod und 40 g JHO_3 (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 614). Man kocht dann zwei bis drei Stunden lang, giefst 500 ccm Wasser hinzu und trocknet die gefällte Oelschicht erst über $CaCl_2$ und dann im Vakuum, im Dunkeln. — Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig. Spec. Gew. = 2,17 (CL., CH.). Bräunt sich am Lichte. Riecht heftig. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Säuren in s-Dijodaceton umgewandelt.

s-Dijodaceton $C_3H_4J_2O = (CH_2J)_2.CO$. *Bildung.* Aus Aceton und JCl_3 (SIMPSON, *Z.* 1867, 375). Beim Erwärmen von symmetrischem Dichloraceton, in wässeriger Lösung, mit KJ (VÖLKER, *A.* 192, 89). Beim Stehen von Monojodaceton im Vakuum oder beim Behandeln desselben mit Mineralsäuren (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 615). — *Darstellung.* Man löst je 96 g festes JCl_3 in 1 l Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Trübung (V.). $4C_3H_6O + 3JCl_3 = C_3H_4J_2O + 3C_3H_5ClO$ (Monochloraceton) $+ 5HCl + JCl$.

Feine weifse, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.: 61,5—62,5°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem $CHCl_3$, CS_2, leicht in Benzol, Aether, Aceton. Wird von Chlorsilber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und Essigsäure, und ebenso von Hg_2J_2, bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird keine Akrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich nur Essig- und Ameisensäure.

Isonitrosoaceton $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CH(NOH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695; CERESOLE, *B.* 15, 1328). — *Darstellung.* Man löst 4,5 g Acetessigester in 2,1 g KOH und 80 g H_2O, giebt die Lösung von 2,5 g $NaNO_2$ in 10 g H_2O hinzu, lässt 24 Stunden stehen und säuert dann an (CERESOLE). — Silberglänzende Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 65°. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sublimirt leicht in silberglänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Giebt mit Phenol und koncentrirter H_2SO_4 eine gelbe Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° in NH_3, Ameisensäure und Essigsäure (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1059). $C_3H_5NO_2 + 2H_2O = NH_3 + CH_2O_2 +$

$C_2H_4O_2$. Wird von Zinn und Salzsäure zu Ketin $C_6H_8N_2$ reducirt. Liedert mit Hydroxylamin Acetoximsäure $C_3H_6N_2O_2$ (s. u.).

$Ag.C_3H_4NO_2$. Goldgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von Nitrosoaceton mit NH_3 und $AgNO_3$ (T., St.).

Methyläther $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.CH:N.OCH_3$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Isonitrosoaceton in die Auflösung von (1 Atom) Natrium in dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols ein, giebt überschüssiges Methyljodid hinzu und kocht vier bis fünf Minuten lang. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung über Na_2SO_4 und fraktionnirt (Ceresole, *B.* 16, 833).

Bleibt bei — 15° flüssig. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 115—116°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren (aufser H_2SO_4). Mit Alkohol mischbar. Die wässerige Lösung giebt mit sehr wenig Eisenchlorid, erst beim Aufkochen, eine intensiv braunrothe Färbung. Rauchende Jodwasserstoffsäure reagirt sehr lebhaft unter Abscheidung von Jod.

Aethyläther $C_5H_9NO_2 = C_4H_4NO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 130°. Leichter als Wasser (Ceresole). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—180°: C_2H_5Cl, NH_4Cl u. s. w.

Chlornitrosoaceton $C_3H_4(NO)ClO$. *Bildung.* Aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure (Glutz, *Z.* 1870, 529). — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisirend. Schmelzp.: 110°. Mit H_2O auf 100° erhitzt, entstehen bei 171° schmelzende Krystalle (Barbaglia, *B.* 6, 321).

Cyanaceton $C_4H_5NO = CH_3.CO.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Chloraceton mit einer Lösung von KCN in wässerigem Alkohol (Matthews, Hodgkinson, *B.* 15, 2679). — Flüssig. Siedep.: 120—125°. Liefert mit Alkohol und HCl Acetessigsäureäthylester.

Polycyanaceton (?). *Bildung.* Aus Chloraceton und wässerigem KCy (Glutz, *J. pr.* [2] 1, 141). Beim Erhitzen von acetonsulfonsaurem Kalium mit KCN (?) (Bender, *B.* 4, 518). — In Wasser lösliche Krystalle. Schmelzp.: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). (Der von Bender erhaltene Körper ist unlöslich in Alkohol und Aether.) Alkalien spalten Blausäure ab. Mit HJ entsteht eine krystallinische Verbindung.

Rhodanaceton $C_4H_5NSO = CH_3.CO.CH_2.SCN$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch aus 175 g krystallisirtem Rhodanbaryum, 525 g Alkohol und 100 g Chloraceton einige Tage kalt stehen, filtrirt dann vom Chlorbaryum ab, verdunstet den Alkohol und löst den Rückstand in der zehnfachen Menge Wasser. Man lässt 24 Stunden lang stehen und verdunstet die filtrirte Lösung, bis sich ebenso viel Oel ausscheidet, als noch wässerige Lösung vorhanden ist (Tscherniac, Hellon, *B.* 16, 349).

Geruchloses Oel, das sich an der Luft allmählich roth färbt. Spec. Gew. = 1,209 bei 0°; 1,195 bei 20°. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Löst sich unter starker Wärmeentwickelung in Lösungen von Alkalidisulfiten. Liefert beim Erwärmen mit Rhodanammonium Propiminrhodanid.

Propiminrhodanid $C_4H_6N_2S = CH_3.C(NH).CH_2.SCN$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Rhodanammonium auf Chloraceton oder Rhodanaceton (Tcherniac, Norton, *B.* 16, 345). $C_3H_5ClO + 2NH_4.SCN = C_4H_6N_2S.HSCN + NH_4Cl + H_2O$. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch aus 2 Thln. $NH_4.SCN$, 6 Thln. warmen Alkohols (von 90 %) und 1 Thl. Chloraceton 24 Stunden stehen, filtrirt dann vom Salmiak ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in 4 Thln. kalten Wassers gelöst, die Lösung, nach mehrtägigem Stehen, vom klebrigen Niederschlage abgegossen und eingedampft. Das ausgeschiedene Rhodanid krystallisirt man aus Wasser um, löst es hierauf in Wasser, giebt koncentrirte Kalilauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über KHO entwässert, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt.

Krystallinische Masse. Schmelzp.: 42°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 231 bis 232°. Siedet unzersetzt bei 136° bei 30—40 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Verharzt an der Luft. — $(C_4H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Hellbrauner, pulveriger Niederschlag. — $C_4H_6N_2S.HNO_3$. Nadeln. Schmelzp.: 183°. Zersetzt sich ruhig oberhalb 200°. — $C_4H_6N_2S.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $C_4H_6N_2S.HSCN$. Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Wird bei 175° roth und zersetzt sich oberhalb 175°.

Jodmethylat $C_5H_9N_2SJ = CH_3.C(N.CH_3).CH_2.SCN.HJ$. *Bildung.* Propiminrhodanid reagirt heftig mit Methyljodid (Tscherniac, Norton). — Das freie Methylpropiminrhodanid

ist nicht unzersetzt destillirbar. — $C_5H_8N_2S.HJ$. Braune, durchsichtige Flitter. Schmelzp.: 159,5°. Löslich in 10 Thln. kalten und in 2 Thln. heifsen Wassers.

Acetylderivat $C_6H_8N_2SO = CH_3.C(N.C_2H_3O).CH_2.SCN$. *Darstellung.* Man erhitzt Propiminrhodanid mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid (TSCHERNIAC, NORTON). — Feine, seideglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in verdünnten Säuren oder Alkalien.

Duplothiaceton $(C_3H_6S)_2$. *Bildung.* 1 Mol. P_2S_3 wird mit 6 Mol. Aceton übergossen und nach Beendigung der energischen Reaktion einige Zeit im Wasserbade erwärmt. Die nach 24 Stunden abgeschiedene, obere Flüssigkeitsschicht wird fraktionnirt (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324).

Gelbes, in Wasser unlösliches Oel. Siedep.: 183—185° (kor.). Dampfdichte = 5,08 (ber. = 5,11). Die alkoholische Lösung giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen Niederschlag. Wird von Natriumamalgam zu Isopropylmerkaptan $(CH_3)_2.CH.SH$ reducirt (SPRING, *Bl.* 40, 69). Verhalten des Duplothioacetons: SPRING. Duplothioaceton verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BACH, *B.* 16, 1787).

Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothiaceton bei der Einwirkung von Chromsäure auf Isopropylmerkaptan. Durch Salpetersäure wird es in Isopropylsulfonsäure übergeführt.

Acetonäthylmerkaptol $C_7H_{16}S_2 = (CH_3)_2.C(S.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 1 Thl. Aceton und 2 Thln. Merkaptan (BAUMANN, *B.* 18, 887). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

2. Ketone C_4H_8O.

1. **Methyläthylketon** $CH_3.CO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$ (FREUND, *A.* 118, 3) oder aus $Zn(CH_3)_2$ und Propionylchlorid $C_3H_5O.Cl$ (POPOW, *A.* 145, 289). Aus Zinknatrium, 2 Mol. C_2H_5J und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, *Z.* 1870, 104). Bei der Destillation von rohem essigsaurem Kalk (FITTIG, *A.* 110, 18) oder eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (GRIMM, *A.* 157, 258). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und propionsaurem Calcium (SCHRAMM, *B.* 16, 1581). Bei der Oxydation von sekundärem Butylalkohol (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 175, 377; vgl. LIEBEN, *A.* 150, 121). Beim Kochen von Methylacetessigester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 336). — *Darstellung.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigester mit 25 Thln. Schwefelsäure (von 20%) am Rückflusskühler (BÖCKING, *A.* 204, 17).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 77,5—78° bei 738 mm (FREUND); 81° (FR., D.); 79,5—81° (POPOW); 78° bei 739 mm (SCHRAMM). Spec. Gew. = 0,824 bei 0° (P.); = 0,8063 bei 15,3° (GR.); = 0,8125 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19,8° (SCHRAMM). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 nur Essigsäure. PCl_5 erzeugt $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ (S. 177). Liefert mit Natrium: $C_8H_{14}O$ (homolog dem Mesityloxyd), $C_{12}H_{24}O$ (homolog dem Phoron) und das Pinakon $C_8H_{16}(OH)_2$ (SCHRAMM).

Hexabrommethyläthylketon $C_4H_2Br_6O = CBr_3.CO.CH_2.CBr_3$. *Bildung.* Aus a-Dibromäthylen und HBrO (DEMOLE, *B.* 11, 1710). $2CH_2:CBr_2 + 3HBrO = C_4H_2Br_6O + 2H_2O + HBr$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei 0°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reducirt. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure $C_3H_4O_4$.

Isonitrosomethyläthylketon $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$. *Bildung.* Aus Methylacetessigsäureäthylester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 322).

Prismen (aus $(CHCl_3)$. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 185—186° (kor.). Dampfdichte bei 207,5° = 3,51 (ber. = 3,49). Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und koncentrirte Schwefelsäure oder gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in NH_3 und Essigsäure. $C_4H_7NO_2 + 2H_2O = 2C_2H_4O_2 + NH_3$. Liefert beim Kochen mit koncentrirter HCl Essigsäure, Hydroxylamin und wenig Methyläthylacetoximsäure (SCHRAMM, *B.* 16, 177). Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Kali schon in der Kälte quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290). $C_4H_7NO_2 + O_3 + H_2O = 2C_2H_4O_2 + NHO_2$.

Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

Methyläther $C_5H_9NO_2 = C_4H_6NO_2.CH_3$. Siedep.: 125°. Leichter als Wasser (PETRACZEK, *B.* 16, 834).

2. **Butyral** C_4H_8O (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbutyrat

(CHANCEL, *A.* 52, 298; *Berz. J.* 26, 798). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). Chlor erzeugt C_4H_7ClO (Siedep.: 141°) und $C_4H_6Cl_2O$ (Siedep.: 200°). PCl_5 bildet C_4H_7Cl, das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; koncentrirte Salpetersäure führt es in Buttersäure über. Es verbindet sich nicht mit NH_3 (LIMPRICHT, *A.* 90, 111), wohl aber mit Alkalidisulfit (LIMPRICHT, *A.* 93, 241).

3. Ketone $C_5H_{10}O$.

1. **Methylpropylketon** $CH_3.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* 108, 124; GRIMM, *A.* 157, 251). Aus $Zn(CH_3)_2$ und Butyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ (BUTLEROW, *Z.* 1865, 614). Beim Kochen von Aethylacetessigsäureäthylester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 216). Durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 148, 133; SCHORLEMMER, *A.* 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322). Beim Erwärmen von Valerylen C_5H_8 mit Wasser und $HgBr_2$ (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1542). — Siedep.: 99—101° (GR.); 103° (WG., S.; WÜRTZ); spec. Gew. = 0,828 bei 0° (W., S.); = 0,8132 bei 13° (FR., D.); = 0,8078 bei 18,5° (GR.). Siedep.: 102° (kor.); spec. Gew. = 0,81236 bei 15°; = 0,80435 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 479). In Wasser sehr wenig löslich. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GR.). Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, *A.* 186, 259). PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_5H_{10}Cl_2$ (S. 179). Ebenso erhält man mit PCl_3Br_2 das Bromid $C_5H_{10}Br_2$ (S. 198).

Methylchlorpropylketon $C_5H_9ClO = CH_3.CO.CHCl.C_2H_5$. *Bildung.* Gechlorter Aethylacetessigester $CH_3.CO.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180° in CO_2, Alkohol und bei 130° siedendes Methylchlorpropylketon (CONRAD, *A.* 186, 241).

Methyltrichlorpropylketon $C_5H_7Cl_3O = CH_3.CO.C_3H_4Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol $C_3H_4Cl_3.CH(CH_3).OH$ mit Chromsäuregemisch (GARZAROLLI, *A.* 223, 152). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 191—193° bei 743,8 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf 150—160° CO_2, HCl und Essigsäure.

Isonitrosomethylpropylketon $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(N.OH).CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylacetessigester, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323). — Krystalle. Schmelzp.: 53—55°. Siedet zum gröfsten Theil unzersetzt bei 183—187° (kor.) (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, ziemlich schwierig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

2. **Methylisopropylketon** $CH_3.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332). Durch Destillation von essigsaurem und isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* 180, 327). Beim Schütteln von Isopropylacetylen $(CH_3)_2.CH.C : CH$ mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, KRYLOW, *Ж.* 10, 347). Beim Erhitzen von Amylenglykol $(CH_3)_2.C(OH).CH(CH_3).OH$ mit verdünnter HCl auf 100° und Behandeln des Produktes mit Kali (BAUER, *A.* 115, 91; vgl. *J.* 1861, 661; ELTEKOW, *Ж.* 14, 358) oder aus Amylenglykol und P_2O_5 (FLAWITZKY, *B.* 10, 240). Beim Kochen von Trimethyläthylenbromid $C_5H_{10}.Br_2$ mit Wasser und Bleioxyd (ELTEKOW, *Ж.* 10, 215) oder auch blos mit Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360; NÄGELI, *B.* 16, 2983). Beim Erhitzen von Methylisopropenylcarbinol $CH_2:C(CH_3).CH(OH).CH_3$ mit überschüssiger Schwefelsäure (von 1 %) auf 100° (KONDAKOW, *Ж.* 17, 300). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocapronsäure $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2$ mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, *A.* 191, 162).

Siedep.: 93,5°; 95° (W.). Spec. Gew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); = 0,8099 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Giebt bei der Oxydation CO_2 und Essigsäure.

Aus den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (*A.* 110, 19) ein zwischen 90—95° siedendes Keton $C_5H_{10}O$, offenbar Methylisopropylketon, das sich mit Natriumdisulfit zu $C_5H_{10}O.NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ verband.

Gechlortes Keton C_5H_9ClO. *Bildung.* Aus Amylchlorid oder Pentan C_5H_{12} und CrO_2Cl_2 (ETARD, *Bl.* 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120°. Löslich in Wasser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Vielleicht ist das Produkt aus C_5H_{12} verschieden von dem aus $C_5H_{11}.Cl$.

3. **Diäthylketon** (Propion) $(C_2H_5)_2.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von propionsaurem Baryum (MORLEY, *A.* 78, 187). Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Propionylchlorid (FREUND, *A.* 118, 9). Aus NaC_2H_5 und CO (WANKLYN, *A.* 140, 211). Bei der Oxydation von Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322) oder von Diäthoxalsäure $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 452). Aus Diäthoxalsäure

und koncentrirter HCl bei 150° (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 709). Beim Schütteln von Bromamylen (Siedep.: 115°) mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und Destilliren des Produktes mit Wasser (?) (BOUCHARDAT, *J.* 1881, 389). $C_5H_9Br + H_2O = C_5H_{10}O + HBr$.

Siedep.: 101° (104° W., S.); spec. Gew. = 0,829 bei 0°; = 0,815 bei 17,5°. Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich schwer mit Natriumdisulfit (W., S.). Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen Essig- und Propionsäure. Liefert mit Natrium (in Gegenwart von Wasser) das Pinakon $C_{10}H_{20}(OH)_2$ und Diäthylcarbinol.

$C_5H_{10}O.NaHSO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich allmählich an der Luft.

4. Ketone $C_6H_{12}O$.

1. **Methylbutylketon** $CH_3.CO(CH_2)_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat (FRIEDEL, *A.* 108, 125). Bei der Oxydation von Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 144; SCHORLEMMER, *A.* 161, 273). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 0.8298 bei 0°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Essig- und Buttersäure. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch bei 100° keine Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt als Buttersäure. Oxydirt man aber bei 150°, so entsteht eine Säure $C_5H_{10}O_2$ (?) (WAGNER, *B.* 18, 2267).

Isonitrosomethylbutylketon $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO(N.OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Propylacetessigester mit salpetriger Säure (TREADWELL, *B.* 14, 2159). — *Darstellung.* Man schüttelt 43,2 g Propylacetessigester mit einer möglichst koncentrirten Lösung von 15 g KOH, löst den Niederschlag in 1 l Wasser, setzt 14,3 g $NaNO_2$ hinzu und säuert, unter Abkühlen, mit verdünnter H_2SO_4 an. Dann macht man die Lösung durch NaOH alkalisch, schüttelt den freien Propylacetessigester mit Aether aus, säuert mit H_2SO_4 an und zieht nun das Isonitrosoketon mit Aether aus.

Grofse, glasglänzende Blätter. Schmelzp.: 49,5°.

2. **Methylisobutylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Isopropylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 145, 82). — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114°; spec. Gew. = 0,8189 bei 0° (F., D.). Siedep.: 115,5° bei 745 mm; spec. Gew. = 0,8195 bei 0°; 0,8034 bei 19°/0° (G. WAGNER, *Ж.* 16, 703). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch Essigsäure und Isobuttersäure, neben Isovaleriansäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kaliumisovalerianat erhielt WILLIAMSON (*A.* 71, 86) das bei 120° siedende Keton $C_6H_{12}O$; identisch mit Methylisobutylketon?

Isonitrosomethylisobutylketon $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH(CH_3)_2$. *Darstellung.* Man löst Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge, giebt 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, übersättigt mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus (WESTENBERGER, *B.* 16, 2991). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohl, Aether und Alkalien.

Amidomethylisobutylketon $C_6H_{13}NO$ s. Diacetonamin S. 800.

Sulfonsäure $CH_3.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$ s. Mesityloxyd.

3. **Methylpseudobutylketon** (Pinakolin) $CH_3.CO.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Destilliren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 114, 56). Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (BUTLEROW, *A.* 174, 125). Bei der trockenen Destillation von Calciumisobutyrat (BARBAGLIA, GUCCI. *B.* 13, 1572). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 106° (i. D.); spec. Gew. = 0,8265 bei 0°; = 0,7999 bei 16°. In Wasser so gut wie unlöslich. Durch Natriumamalgam geht es in Methylpseudobutylcarbinol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ über. Chromsäure oxydirt zu Trimethylessigsäure. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

Dichlorpinakolin $C_6H_{10}Cl_2O$ entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin (FITTIG, *A.* 114, 60). — Heftig riechende Nadeln. Schmelzp.: 51°; Siedep.: 178°; in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung.

4. **α-Methyläthylaceton** $CH_3.CO.CH(CH_3).C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Methyläthylacetessigsäureäthylester mit zehnprocentiger, wässeriger Kalilauge (WISLICENUS, *A.* 219, 308) oder mit Barytwasser (G. WAGNER, *Ж.* 16, 711). — Flüssig. Siedep.: 118° (i. D.); spec. Gew. = 0,8181 bei 14,5°/4° (W.). Siedep.: 117—118°; spec. Gew. = 0,831 bei 24°; 0,811 bei 24°/0° (W.). Riecht pfefferminzartig. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Methyläthylketon.

5. **Aethylpropylketon** $C_2H_5.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Butyrylchlorid

(POPOW, *A.* 161, 289). Durch Destillation von butter- und propionsaurem Calcium (VÖLKER, *B.* 8, 1019), oder des Calciumbutyrats für sich (OECHSNER, *B.* 8, 1195).

Siedep.: 122—124°; spec. Gew. = 0,8333 bei 0°; = 0,818 bei 17,5°. Wird durch Natriumamalgam und Wasser in den sekundären Alkohol $C_6H_{14}O$ und das Pinakon $C_{12}H_{26}O_2$ übergeführt. Liefert bei der Oxydation Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (WAGNER, *Ж.* 16, 660).

6. **Aethylisopropylketon** $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Isobutyrylchlorid (PAWLOW, *Ж.* 8, 242). — Siedep.: 117—119°; spec. Gew. = 0,825 bei 0°. Siedep.: 113,8—114° bei 745 mm; spec. Gew. = 0,830 bei 0°; 0,814 bei 18°/0° (G. WAGNER, *Ж.* 16, 697). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydirt zu Aceton $(CH_3)_2CO$, Propionsäure (P.), Essigsäure und Isobuttersäure (W.).

7. **Keton** $C_6H_{12}O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorhexylen (aus $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$ und KHO bereitet) mit Vitriolöl (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Siedep.: 125° bei 753 mm; spec. Gew. = 0,8343. Unlöslich in Wasser.

Aus Normalhexan und CrO_2Cl_2 entsteht ein bei 145—150° siedendes Oel $C_6H_{11}ClO$ (S. 132), das ammoniakalische Silberlösung reducirt und vielleicht ein **gechlortes Keton** ist.

Ketone $C_6H_{10}Br_2O$ und $C_6H_{11}JO$ s. Mesityloxyd.

5. Ketone $C_7H_{14}O$.

1. **Methylamylketon** $CH_3.CO(CH_2)_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Oxydation von Methylamylcarbinol (SCHORLEMMER, *A.* 161, 279). — Siedep.: 150—152°. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.

2. **Methylisoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Isobutylessigsäure oder Zinkisoamyl und Acetylchlorid (POPOW, *Z.* 1865, 578 und *A.* 145, 283). Bei der Destillation von essigsaurem und isobutylessigsaurem Calcium (SCHMIDT, *B.* 5, 604). Bei der Oxydation von Methylisoamylcarbinol (GRIMSHAW, *A.* 166, 169). Durch Kochen von Isobutylacetessigsäureäthylester mit Baryt (MIXTER, *B.* 7, 501) oder besser mit (4 Mol.) Aetzkali, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser (PURDIE, *Soc.* 39, 467).

Siedep.: 144° (kor. P.; M., GR.); spec. Gew. = 0,8285 bei 0°; = 0,8175 bei 17,2° (ROHN, *A.* 190, 308); = 0,813 bei 20° (SCHM.); = 0,830 bei 0°; = 0,821 bei 17°/0° (WAGNER, *Ж.* 16, 705). Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocapronsäure.

Isonitrosomethylisoamylketon $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.CH(CH_3)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 27 g Isobutylacetessigester in 300 ccm Wasser und 8 g KHO, mit der Lösung von 10 g $NaNO_2$ in wenig Wasser, kühlt ab, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (TREADWELL, WESTENBERGER, *B.* 15, 2788). — Blättchen. Schmelzp.: 42°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

3. Aus **Petroleumheptan** (Aethylisoamyl?) vom Siedep.: 90° stellte SCHORLEMMER (*A.* 166, 172) einen sekundären Alkohol $C_7H_{16}O$ dar, welcher bei der Oxydation ein bei 142—146° siedendes Keton gab, das aber bei weiterer Oxydation völlig in Essigsäure überging.

4. **Methylpseudoamylketon** $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Oxydation von Isodibutol (S. 251) (BUTLEROW, *A.* 189, 78). — Siedep.: 125—130°; verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

5. **Methyl-α-Methylbutylketon** $CH_3.CO.CH(CH_3).C_3H_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylpropylacetessigsäureäthylester mit verdünnter alkoholischer Kalilösung (JONES, *A.* 226, 293). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 142—147°.

6. **Methyl-α-Aethylpropylketon** $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diäthylacetessigester mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 212). — Siedep.: 137,5—139°; spec. Gew. = 0,8171 bei 22°. Bildet mit $NaHSO_3$ eine ölige Verbindung.

7. **Methylamylpinakolin** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(CH_3)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 103).

Siedep.: 131,5—132,5°; spec. Gew. = 0,842 bei 0°; = 0,825 bei 21°. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.

8. **Aethylpseudobutylpinakolin** $C_2H_5.CO.C(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Trimethylessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 104). — Nach Campher

und Minze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,5—126°; spec. Gew. = 0,831 bei 0°; = 0,810 bei 21°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylessigsäure.

9. **Aethylisobutylketon** $C_2H_5.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (Loos, *A.* 202, 327). Aus Zinkäthyl uud Isovalerylchlorid (WAGNER, *Ж.* 16, 673). — Siedep.: 134,8 bis 135° bei 735 mm; spec. Gew. = 0,829 bei 0°; 0,815 bei 15°/0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure, neben kleinen Mengen von Propionsäure und Isobuttersäure

10. **Dipropylketon** (Butyron) $(C_3H_7)_2CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (CHANCEL, *A.* 52, 295). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid und bei der Oxydation von Dipropylcarbinol (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 346). — Siedep.: 144°; spec. Gew. = 0,8195 bei 20° (K.). Siedep.: 141—142,5° (SCH.). Verbindet sich nicht mit NH_3 und nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und Buttersäure (KURTZ, *A.* 161, 207; HERCZ, *A.* 186, 261); Salpetersäure zu Nitropropionsäure (KURTZ), zu Dinitropropan (CHANCEL). Natriumamalgam und Wasser geben den sekundären Alkohol $C_7H_{16}O$ und das Pinakon $C_{14}H_{30}O_2$. PCl_5 erzeugt $C_7H_{14}Cl_2$ (Siedep.: 181°) und $C_7H_{13}Cl$ (Siedep.: 141°). P_2O_5 bildet polymeres Heptin C_7H_{12}.

11. **Diisopropylketon** $[(CH_3)_2.CH]_2.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Calciumisobutyrat (POPOW, *B.* 6, 1255; MÜNCH, *A.* 180, 327). Bei der Oxydation von Diisopropyloxalsäure mit Chromsäure (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 518). — Siedep.: 124—126°; spec. Gew. = 0,8254 bei 17°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäure zu CO_2, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. PCl_5 bildet $C_7H_{14}Cl_2$.

Chlordiisopropylketon $C_7H_{13}ClO$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühltes, Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1570). — Flüssig. Siedep.: 141—142°. Riecht nach Campher und Terpentin.

Dichlordiisopropylketon $C_7H_{12}Cl_2O$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Chlordiisopropylketon bei gewöhnlicher Temperatur (BARBAGLIA, GUCCI). — Flüssig. Siedep.: 175—176°. Riecht terpentinähnlich.

Trichlordiisopropylketon $C_7H_{11}Cl_3O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 228—229°.

12. **Keton** $C_7H_{13}ClO$. *Bildung.* Aus Heptan und $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *Bl.* 29, 230).

6. Ketone $C_8H_{16}O$.

1. **Methylhexylketon** $CH_3.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Durch Destillation von ricinölsaurem Natrium mit Aetznatron (LIMPRICHT, *A.* 93, 242; BOUIS, *A.* 97, 34). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und önanthsaurem Calcium (STÄDELER, *J.* 1857, 359).

Siedep.: 171—171,5°; spec. Gew. = 0,817 bei 23° (ST.). Siedep.: 172,6—173,1° bei 752,7 mm; spec. Gew. = 0,8185 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 29). Siedep.: 172,3—172,6° bei 754,8 mm; spec. Gew. = 0,68435 bei 172,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure (PETERSEN, *A.* 118, 78). PCl_5 liefert das bei 190—200° siedendes Chlorid $C_8H_{16}Cl_2$ (DACHAUER, *A.* 106, 271). — $C_8H_{16}O + NH_4.HSO_3$. In Wasser leicht löslich. — $C_8H_{16}O + KHSO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (L.).

2. **Methylisohexylketon** (?). *Bildung.* Entsteht, neben Isoönanthsäure $C_7H_{14}O_2$ u. a. Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf 180° (POETSCH, *A.* 218, 61). $C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_8H_{16}O + Na_2CO_3$. — Flüssig. Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 0,8430 bei 15°.

3. **Aethylamylpinakolin** $C_2H_5.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $Zn(C_2H_5)_2$ und dem Chlorid der Dimethyläthylessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 107). Beim Kochen des Pinakons $(CH_3)(C_2H_5)C(OH).C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ mit schwacher H_2SO_4 (1 Thl. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126). — Siedep.: 150,5—151,5°; spec. Gew. = 0,845 bei 0°; = 0,829 bei 21°. Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Dimethyläthylessigsäure.

4. **Propylisobutylketon** $C_3H_7.CO.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Zinkpropyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, *Ж.* 16, 668). — Flüssig. Siedep.: 155° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,831 bei 0°; 0,813 bei 22°/0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Propionsäure und Isovaleriansäure.

Das von HARTWIG (*B.* 14, 1409) in den Nebenprodukten der Darstellung von Aethyläther aufgefundene **Aethylamylketon** $C_8H_{16}O$ ist wahrscheinlich identisch mit Propyl isobutylketon.

5. **Methylbutyron.** *Bildung.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, *A.* 108, 184). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,827 bei 16°. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure.

6. **Keton,** gebildet durch Oxydation von sekundärem Diisobutylhydrat $C_8H_{17}(OH)$ (WILLIAMS, *Soc.* 35, 130). — Flüssig; Siedep.: 159—161°; spec. Gew. = 0,865 bei 14°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Giebt bei der Oxydation Essigsäure und wenig Isobuttersäure (?).

7. **Ketone** $C_8H_{16}O$. *Bildung.* Bei halbstündigem Kochen von (1 Thl.) Diisopropylglykol $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ mit (3 Thln.) Schwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und H_2O) entstehen zwei Ketone $C_8H_{16}O$ (FOSSEK, *M.* 4, 671). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verdunstet den Aether und fraktionnirt den Rückstand.

α-Keton. Entsteht in kleinerer Menge. Flüssig. Siedep.: 120—122°. Riecht betäubend nach Campher. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Reducirt nicht Silberlösung. Wird von Chromsäuregemisch schwer angegriffen.

β-Keton. Dickflüssig. Siedep.: 260—262°. Geruchlos. Verhält sich wie das α-Keton.

8. **Keton** $C_8H_{15}JO$ siehe Mesityloxyd.

7. Ketone $C_9H_{18}O$.

1. **Valeron** $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nur wenig Valeron (SCHMIDT. *B.* 5, 600). — Siedep.: 181—182°; spec. Gew. = 0,833 bei 20°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Koncentrirte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

2. **Diäthylmethylpropylketon** $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 311). — Flüssig; Siedep.: 180—190°.

3. **Keton** $C_9H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpen, beim Erhitzen von Buttersäure mit Zinkstaub (JAHN, *M.* 1, 703). — Siedep.: 192—195°.

4. **Diisobutylketon** $(C_4H_9)_2.CO$. **Sulfonsäure** $(CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H).(CH_3)_2$ s. Phoron $C_9H_{14}O$.

5. **Dipropylaceton** $(CH_3.CH_2.CH)_2.CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dipropylacetessigsäureäthylester $C_{10}H_{17}O_3.C_2H_5$ mit alkoholischer Kalilauge (BURTON, *Am.* 3, 390). — Flüssig. Siedep.: 173—174°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (?).

8. Ketone $C_{10}H_{20}O$.

1. **Methylnormaloktylketon** $CH_3.CO.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Kochen von Heptylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (JOURDAN, *A.* 200, 106). Beim Glühen eines Gemenges von pelargonsaurem und essigsaurem Baryum (KRAFFT, *B.* 15, 1695). — Nach Erdbeeren (J.), nach Apfelsinen (KR.) riechende Flüssigkeit. Siedep.: 214—215°; spec. Gew. = 0,8294 bei 17,5° (J.). Schmelzp.: + 3,5°; Siedep.: 142° bei 100 mm; 211° bei 760 mm; spec. Gew. = 0,8379 bei 3,5°; = 0,8247 bei 20° (Kr.). Giebt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische Verbindung.

2. **Methyloktylketon** $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).C_5H_{11}$. *Bildung.* Durch Verseifen von Sekundärheptylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (VENABLE, *B.* 13, 1651).
Siedep.: 196—198°. Leichter als Wasser.

3. **Propylhexylketon** $C_3H_7.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Propylhexylcarbinol durch Chromsäuregemisch (WAGNER, *Ж.* 16, 331). — Krystallisirt im Kältegemisch und schmilzt bei — 9° bis — 9,5°. Siedep.: 206—207°. Spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,824 bei 20,5°/0°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Propionsäure und Oenanthsäure.

4. **Isopropylhexylketon** $(CH_3)_2CH.CO.C_6H_{13}$. *Bildung.* Bei der Destillation von isobuttersaurem und önanthsaurem Calcium (FUCHS, *Ж.* 7, 334). — Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 0,841 bei 17°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Chromsäure oxydirt zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.

5. **Ketone** $C_{10}H_{19}ClO$ und $C_{10}H_{19}JO$ siehe Ketone $C_{10}H_{18}O$.

9. Ketone $C_{11}H_{22}O$.

1. **Methylnonylketon** (Rautenöl) $CH_3.CO.C_9H_{19}$. *Vorkommen.* Das durch Destillation der Gartenraute (Ruta graveolens) mit Wasser erhaltene Oel besteht wesentlich aus dem Keton $C_{11}H_{22}O$. Daneben ist wenig $C_{12}H_{24}O$ (Siedep.: 232°) (WILLIAMS, *A.* 107, 374)

und (im käuflichen Oel wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 160—175°) (HALLWACHS, *A.* 113, 109) enthalten. — *Bildung.* Bei der Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Calcium (GORUP, GRIMM, *A.* 157, 275). Beim Kochen von Oktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 4). — Erstarrt bei + 6° und schmilzt dann bei + 15° (GIESECKE, *Z.* 1870, 429). Siedep.: 224°; spec. Gew. = 0,8295 bei 17,5°, = 0,8268 bei 20,5°. Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Pelargonsäure. Verbindet sich nicht mit Ammoniak (HARBORDT, *A.* 123, 297). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten. Natriumamalgam und Wasser geben den sekundären Alkohol $C_{11}H_{24}O$. PCl_5 erzeugt Chlorid $C_{11}H_{22}Cl_2$. — $C_{11}H_{22}O + NH_4.HSO_3 + H_2O$. Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwärmen für sich oder beim Erwärmen mit Wasser (GORUP, GRIMM).

2. **Capron** $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von capronsaurem Calcium (SCHMIDT, *B.* 5, 601; LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 134). — Blätter; Schmelzp.: 14,6°; Siedep.: 226,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8262 bei 20°; = 0,8159 bei 40°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsäure und Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valeriansäure und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, *A.* 186, 263).

3. **Butylbutyron.** *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, *A.* 108, 185). — Erstarrt bei + 12° zu grofsen Blättern. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 0,828 bei 20°.

10. Ketone $C_{12}H_{24}O$.

1. **Keton** $C_{10}H_{21}.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Undekylsäure $C_{11}H_{24}O_2$ und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — Schmelzp.: 21°. Siedep.: 177—178° bei 100 mm; 246—247° bei 760 mm. Liefert bei der Oxydation Essigsäure und Caprinsäure.

2. Beim Kochen von Methyl-β-Butylpinakon $CH_3.CH(C_2H_5).C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH(CH_3)(C_2H_5)$ mit verd. H_2SO_4 entstehen wahrscheinlich zwei isomere **Pinakoline** $C_{12}H_{24}O$. Das erhaltene Gemenge ist flüssig und siedet bei 217—223° (WISLICENUS, *A.* 219, 311).

3. **Ketone** $C_{12}H_{23}ClO$ und $C_{12}H_{23}JO$ s. Addidionsprodukte des Ketons $C_{12}H_{22}O$.

11. Ketone $C_{13}H_{26}O$.

1. **Dihexylketon** (Oenanthon) $(C_6H_{13})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von önanthsaurem Calcium (USLAR, SEEKAMP, *A.* 108, 179). Bei längerem Stehen von Oenanthol mit Kalk (FITTIG, *A.* 117, 80). — Krystallisirt aus Weingeist in grofsen Blättern. Schmelzp.: 30°; Siedep.: 264° (kor.); spec. Gew. = 0,825 bei 30° (U., S.). Siedep.: 253—254° (F.).

2. **Methylundekylketon** $CH_3.CO.C_{11}H_{23}$. *Bildung.* Beim Destilliren eines Gemenges der Baryumsalze von Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, *B.* 12, 1667). — Krystalle; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 263°; 195,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8229 bei 28° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Undekylsäure $C_{11}H_{22}O_2$.

3. **Keton** $C_{13}H_{26}O$. *Bildung.* Entsteht, neben vielen anderen Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf 180° (POETSCH, *A.* 218, 62). — Flüssig. Siedep.: 265—275°; spec. Gew. = 0,8870 bei 15°.

12. Ketone $C_{14}H_{28}O$.

1. **Keton** $CH_3.CO.C_{12}H_{25}$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Tridekylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — Schmelzp.: 33—34°; Siedep.: 205—206° bei 100 mm. Liefert bei der Oxydation Laurinsäure und Essigsäure.

2. **Amylvaleron** $C_4H_9.CO.C_9H_{19}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 301).

Flüssig; Siedep.: 208—209°; spec. Gew.: = 0,845 bei 12°. Riecht nach Quitten. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

13. Ketone $C_{15}H_{30}O$.

1. **Diheptylketon** (Caprylon) $(C_7H_{15})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrats (GUCKELBERGER, *A.* 69, 201).

Krystallisirt aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 178°.

2. **Methyltridekylketon** $CH_3.CO.C_{13}H_{27}$. *Bildung.* Durch Destillation eines Gemenges von myristinsaurem und essigsaurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle; Schmelzp.: 39°; Siedep.: 294°; 223,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8182 bei 39° (flüssig). (KRAFFT, *B.* 15, 1724.) Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Tridekylsäure $C_{13}H_{26}O_2$.

3. **Keton**, erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über eine Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (LOOS, *A.* 202, 327). — Flüssig; Siedep.: 163—168°.

14. Keton $C_{16}H_{32}O = CH_3.CO.C_{14}H_{29}$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Pentadekylsäure und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 43—43,5°; Siedep.: 230—231°. Liefert bei der Oxydation Myristinsäure und Essigsäure.

15. Ketone $C_{17}H_{34}O$.

1. **Methylquindekylketon** $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Durch Destillation eines Gemenges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1671).

Schmelzp.: 48°; Siedep.; 319—320°; 246° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8140 bei 48° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure und Quindekylsäure $C_{15}H_{30}O_2$.

2. **Di(normal)heptylaceton** $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diheptylacetessigsäureäthylester mit zwanzigprocentiger wässeriger Kalilauge (JOURDAN, *A.* 200, 115).

Flüssig. Erstarrt nicht bei −18°. Siedep.: 300—304°; spec. Gew. = 0,826 bei 17°. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

16. Keton $C_{18}H_{36}O = C_{16}H_{33}.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Margarinsäure (aus dem Keton $C_{19}H_{38}O$ dargestellt) und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 251—252° bei 100 mm. Liefert bei der Oxydation Palmitinsäure und Essigsäure.

17. Ketone $C_{19}H_{38}O$.

1. **Dinonylketon** (Caprinon) $(C_9H_{19})_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumcaprinat (GRIMM, *A.* 157, 270). — Krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 58°. Siedet gröfstentheils unzersetzt über 350°. Koncentrirte Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

2. **Methylheptdekylketon** $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1672).

Schmilzt etwas über 55,5°. Siedep.: 266,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8108 bei 55,5° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ und Essigsäure.

3. **Dioktylaceton** $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dioktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). — Flüssig. Siedep.: 325—330°.

18. Keton $C_{20}H_{40}O = C_6H_{13}.CO.C_{13}H_{27}$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Myristinsäure und Heptylsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1717). — Fest. Siedep.: 210—211° bei 11 mm.

19. Keton $C_{22}H_{44}O = C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Palmitinsäure und Heptylsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Krystalle. Siedep.: 231° bei 10 mm.

20. Keton $C_{23}H_{46}O$.

Lauron $(C_{11}H_{23})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, *A.* 84, 289). — Schuppen; Schmelzp.: 69°. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8036 bei 69° (flüssig), = 0,7888 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1712).

21. Keton $C_{24}H_{48}O = C_6H_{13}.COC_{17}H_{35}$.. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Stearinsäure und Oeanthsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718.) — Siedep.: 248° bei 10 mm.

22. Keton $C_{27}H_{54}O$.

Myriston $(C_{13}H_{27})_2CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von myristinsaurem Calcium

(OVERBECK, *A.* 84, 290). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.: 76,3°. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8013 bei 76,3° (flüssig), = 0,7986 bei 80,8°, = 0,7922 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1713). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

23. Keton $C_{31}H_{62}O$.
Palmiton $(C_{15}H_{31})_2.CO$. *Bildung.* Palmitinsäure wird mit 1/4 ihres Gewichts an Kalk destillirt (PIRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 82,8°. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7997 bei 82,8° (flüssig), = 0,7947 bei 90,9° (KRAFFT, *B.* 15, 1714). Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (LIMPRICHT, *A.* 94, 246). Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei Buttersäure und Essigsäure. Brom erzeugt **Dibrompalmiton** $C_{31}H_{60}Br_2O$, bei 55° schmelzende Blättchen, und $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$, ölig, Schmelzp.: 5,5° (HERCZ, *A.* 166, 267).

24. Keton $C_{35}H_{70}O$.
Stearon $(C_{17}H_{35})_2O$. *Bildung.* Bei der Destillation der Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). — Blättchen, selbst in kochendem Alkohol oder Aether schwer löslich. Schmelzp.: 87,8°. (H.). Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,7979 bei 89,4° (flüssig); = 0,7932 bei 95° (KRAFFT, *B.* 15, 1715). Brom bildet krystallinisch-blätteriges Dibromostearin $C_{35}H_{68}Br_2O$ — Schmelzp.: 72°.

25. Keton $C_{53}H_{106}O$.
Cerotinon $(C_{26}H_{53})_2.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von cerotinsaurem Blei (BRÜCKNER, *J. pr.* 57, 17). — Krystallisirt aus Aether in Blättern. Schmelzp.: 62°.
Bei der Destillation von freier Cerotinsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Cerotinon, welches aus Aceton in Blättchen krystallisirt und bei 92° schmilzt (NAFZGER, *A.* 224, 237). Es ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Aceton.

B. Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

Aus den Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. Die ungesättigten Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$ durch Wasserentziehung. $2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$. Dem Dimethylketon $(CH_3)_2CO$ kann durch Schwefelsäure, Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen $C_nH_{2n}O$ gelingt dies nur durch Zinkalkyle. Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ entstehen auch durch Zersetzung der Ketonsäuren $C_nH_{2n-4}O_3$, ganz ebenso wie die Ketone $C_nH_{2n}O$ aus den Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$.
Die Ketone $C_nH_{2n-2}O$ verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ, NH_3 und Wasserstoff.

1. Ketone C_5H_8O.
1. **Acetyltrimethylen** $CH_3.CO.CH\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Aethylenacetessigsäure auf 200° (PERKIN, *B.* 17, 1441). $CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2H = CO_2 + C_5H_8O$. — Flüssig. Siedep.: 112—113° bei 720 mm. Polymerisirt sich leicht, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren.
2. **Keton** C_5H_8O. *Bildung.* Findet sich im rohen Holzgeist (CLAISEN, *B.* 8, 1257; PINNER, *B.* 15, 594).
Flüssig. Siedep.: 129—131°. Liefert mit Natriumdisulfit ein Additionsprodukt, das sich schwer in Wasser löst und mit Säuren oder Alkalien sofort wieder das Keton C_5H_8O abscheidet. Identisch mit Dumasin S. 821.

2. Ketone $C_6H_{10}O$.
1. **Mesityloxyd** (Isopropylidenaceton) $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von H_2SO_4 (KANE, *P.* 44, 475), Kalk (FITTIG, *A.* 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, *A.* 188, 130) auf Aceton. Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, Mesityloxyd (KANE). Beim Behandeln von Diacetonalkohol mit Vitriolöl (HEINTZ, *A.* 178, 351). $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10}O + H_2O$. Diacetonamin zerfällt, in der Wärme, in NH_3 und Mesityloxyd (SOKOLOW, LATSCHINOW, *B.* 7, 1387, 1777; HEINTZ, *A.* 174, 156). $C_6H_{13}NO = C_6H_{10}O + NH_3$. Entsteht, neben Diacetonalkohol (HEINTZ, *A.* 178, 342), beim Behandeln von Diacetonaminsalzen mit Kaliumnitrit (SOKOLOW, LATSCHINOW). Oxymesitencarbonsäure $C_7H_{10}O_3$

und Oxymesitendicarbonsäure $C_8H_{10}O_5$ zerfallen, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und Mesityloxyd (HANTZSCH, *A.* 222, 21). — *Darstellung.* Reines, wasserfreies Aceton wird ohne Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann zwei bis drei Wochen in der Kälte stehen gelassen. Man wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt es mit koncentrirter Natronlauge und destillirt das abgehobene, durch Waschen nicht ganz von Natron befreite Produkt mit Wasserdämpfen. Das Destillat zerfällt beim Fraktionniren in Mesityloxyd (Siedep.: 129—131°) und Phoron $C_9H_{14}O$ (Siedep.: 180—200°) (KASANZEW, *Ж.* 7, 173; vgl. CLAISEN, *A.* 180, 4).

Stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Siedep.: 130°; spec. Gew. = 0,848 bei 23°. Siedep.: 24,5° bei 8,84 mm; 37° bei 18,78 mm; 41° bei 23 mm; 50° bei 37 mm; 57,1° bei 55,22 mm; 62,5° bei 82 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 85). Molekularbrechungsvermögen = 49,7 (ber. = 46,4) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Aceton über. Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure entstehen Mesitylen C_9H_{12} und ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 193—195°). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure (CLAISEN). Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen Essigsäure und Oxyisobuttersäure (PINNER, *B.* 15, 591). PCl_5 erzeugt das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, das stark nach Terpentinöl riecht, in Wasser unlöslich ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in HCl und C_6H_9Cl, eine bei 130° siedende, terpentinartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, *A.* 140, 298). Salzsäuregas, in ein Gemenge von Mesityloxyd und Bittermandelöl geleitet, erzeugt das Keton $C_4H_7.CO.C_6H_7$. Beim Erhitzen von Mesityloxyd mit Acetamid und $ZnCl_2$ entsteht bei 175—180° siedendes Oxyhydrocollidin $C_8H_{13}NO$ (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 349).

Verbindungen. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Diacetonamin $C_6H_{13}NO$ (S. 800).

1. Mit Wasserstoff. a. **Verbindung** $C_{12}H_{20}O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesityloxyd mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 140, 299). — *Darstellung.* Man trägt (dreiprocentiges) Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 ccm Alkohol und 25 ccm Wasser ein und fällt nach einigen Tagen mit Wasser (CLAISEN, *A.* 180, 7).

Campherartig riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{20}$ (?) u. a..

b. **Verbindung** $C_{24}H_{42}O$ (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ziemlich verdünnte, wässerig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 8). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

2. Mit Brom $C_6H_{10}O.Br_2$. Die Lösung von Mesityloxyd in (10 Thln.) CS_2 nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen überdestillirt werden (CLAISEN, *A.* 180, 11). — Schweres, äufserst leicht zersetzbares Oel.

3. Mit HJ. **Keton** $C_6H_{11}JO$. Mesityloxyd absorbirt Jodwasserstoffgas (PAWLOW, *A.* 188, 138). Die Verbindung ist ein schweres, dunkles Oel, das durch alkoholisches Kali wieder in HJ und $C_6H_{10}O$ zerfällt.

4. Mit $NaHSO_3$. **Methylisobutylketonsulfonsäure** $C_6H_{12}SO_4 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von Mesityloxyd mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* 15, 592).

$Na.C_6H_{11}SO_4 + H_2O$. Krystalle. Schmilzt bei 95° unter beginnender Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser. Wird von koncentrirter Natronlauge leicht zersetzt, unter Abscheidung von Mesityloxyd.

Mesitylschwefelsäure $C_6H_{10}O.H_2SO_4$, **Mesitylphosphorsäure** $C_3H_7PO_4$ u. s. w. s. S. 798.

5. Mit Blausäure. **Mesitylsäure** $C_8H_{13}NO_3 + H_2O = (CH_3)_2.C\begin{cases}CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ CO\,.\,NH\end{cases}$ $+ H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem, Aceton mit KCy und Alkohol (SIMPSON, *A.* 148, 351). $C_6H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{13}NO_3 + NH_3$. Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$, die sich mit HCl zu $(CH_3)_2.CCl.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ verbindet. Dann erfolgt der Austausch von Chlor gegen Cyan; das entstandene Nitril zerlegt sich dann weiter. $(CH_3)_2.C(CN).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + H_2O = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H = C_8H_{13}NO_3 + H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Mesitonsäure S. 549. — Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen prismatischen Nadeln. Verliert schon unter 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 174° (PINNER, *B.* 14, 1074). Destillirbar. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heifsem Wasser und in kaltem Alkohol. Leicht löslich in koncentrirten Säuren, und daraus durch Wasser fällbar. Reagirt sauer, treibt CO_2 aus; die Salze sind meist sehr

löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen und auch nicht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°. Bleibt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure unverändert; bei längerem Erhitzen damit, im Rohr auf 130—140°, spalten sich CO_2 und NH_3 ab. Rauchende Salpetersäure wirkt schwer ein; zerfällt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° in Mesitonsäure $C_7H_{12}O_3$, CO und NH_3. $KMnO_4$ greift die Säure $C_8H_{13}NO_3$ nur in saurer Lösung an und erzeugt dann Essigsäure, Dimethylmalonaminsäure $(CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$ und Dimethylsuccinimid $(CH_3)_2C\left<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.NH\end{matrix}\right.$.

$Ag.C_8H_{12}NO_3$. Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser sehr löslich.

Aethylester $C_{10}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $C_2H_5.Br$ (PINNER; vgl. *B.* 15, 578). — Prismen. Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit $C_2H_5.Br$. Liefert mit Benzoylchlorid bei 74° schmelzende indifferente Krystalle $C_{17}H_{21}NO_4$.

Amid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_8H_{12}NO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°; entsteht auch direkt beim Verarbeiten des Produktes aus Aceton, HCl und KCN auf Mesitylsäure (PINNER, *B.* 15, 577). — Warzige Konglomerate. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6. Mit Platinchlorür (?). $C_6H_{10}O.PtCl_2$. *Bildung.* Aus Aceton und $PtCl_4$ (S. 799).

Trichlormesityloxyd (?) $C_6H_7Cl_3O$. *Bildung.* Aus Aceton und Chlor (S. 808).

2. **Dumasin.** *Bildung.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE, *P.* 44, 494), namentlich von 2 Thln. Bleizucker mit 1 Thl. CaO (HEINTZ, *P.* 68, 277). Vgl. Keton C_5H_8O (S. 819).

Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 120—125° (FITTIG, *A.* 110, 21). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). — $C_6H_{10}O + NaHSO_3 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt sofortige Spaltung.

Dichlordumasin $C_6H_8Cl_2O$. *Bildung.* Beim Destilliren von Dumasin mit MnO_2 und HCl (FITTIG). — Oel. Siedep.: 150—155°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten

3. **Allylaceton** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *A.* 187, 35).

Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 128—130°; spec. Gewicht = 0,834 bei 27°/17,5°. Verbindet sich, unter gewissen Umständen, mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in Wasser äufserst löslichen Verbindung $C_6H_{10}O(NaHSO_3)_2$ (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, *A.* 201, 81). Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5: C_6H_9Cl und $C_6H_{10}Cl_2$ (HENRY, *J.* 1878, 379). Liefert mit Natriumamalgam Methylcrotylcarbinol $C_6H_{12}O$ und eine kleine Menge eines bei 254 bis 262° siedenden Oeles $C_{12}H_{22}O_2 = C_4H_7.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).C_4H_7$ (?) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 358).

4. **Acetotetramethylen** $CH_3.CO.CH\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>CH_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Trimethylenacetessigsäure (W. H. PERKIN, *B.* 16, 1789).

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\CO_2H\end{matrix}\!\!>C\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right>CH_2 = CO_2 + C_6H_{10}O.$$

Nach Campher riechende Flüssigkeit. Siedep.: 109—110°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

3. Ketone $C_7H_{12}O$.

1. **Suberon** $C_7H_{12}O = C_6H_{12}:CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Korksäure mit Kalk, neben wenig Hexan C_6H_{14} (BOUSSINGAULT, *A.* 19, 308; TILLEY, *A.* 39, 166).

Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 179—181° (i. D.). Dampfdichte = 3.73 (ber. = 3,89) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 147). Wird von koncentrirter Salpetersäure zu α-Pimelinsäure oxydirt. Reducirt nicht Silber oder alkalische Kupferlösung. Nimmt sehr leicht Brom auf; das Produkt verliert schon in der Kälte HBr und liefert, bei der Destillation über KOH, ein bei 180—185° siedendes Oel $C_7H_{12}O$ (LADENBURG, *B.* 14, 2406).

Hydrocyanid $C_8H_{13}NO = OH.C_7H_{12}.CN$. *Bildung.* Suberon verbindet sich leicht mit nascirender Blausäure zu einem flüssigen Hydrocyanid (SPIEGEL, *A.* 211, 118). Koncentrirte Salzsäure zerlegt dieses Hydrocyanid in Oxysuberansaure $C_8H_{14}O_3$ und zwei indifferente Körper, von denen der eine aus heifsem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 130° schmilzt, während der andere bei 179° schmilzt, in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

2. **Keton** $C_7H_{12}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, *A.* 159, 294). $C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$.

Oel. Siedep.: 100—115°.

4. Keton $C_8H_{14}O$.

Bildung. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Propionylchlorid $C_3H_5O.Cl$ auf 1 Mol. Zinkmethyl, in der Kälte, neben Methyläthylketon (PAWLOW, *A.* 188, 138).

Oel. Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,8770 bei 0°; 0,8620 bei 18°. Verbindet sich mit Jodwasserstoffgas zu dunklem, öligem $C_8H_{15}JO$.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Methyläthylketon und Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1581). — Siedep.: 163—165° bei 729 mm. Spec. Gew. = 0,8547 bei 15,4°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

5. Keton $C_{10}H_{18}O$.

Bildung. Aus 1 Mol. Isobutyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ und 1 Mol. $Zn(CH_3)_2$ (PAWLOW, *A.* 188, 139). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,8700 bei 0°; = 0,8550 bei 20°. Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem $C_{10}H_{19}ClO$.

Die Verbindung $C_{10}H_{19}JO$ ist dunkel gefärbt und krystallinisch.

6. Keton $C_{12}H_{22}O$.

Bildung. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol (aus 1 Mol. $C_4H_7O.Cl$ und 2 Mol. $Zn(CH_3)_2$) entsteht oft gar kein tertiärer Alkohol, sondern Methylisobutylketon und das Keton $C_{12}H_{22}O$ (PAWLOW, *A.* 188, 140). — Flüssig. Siedep.: 217—219°; spec. Gew. = 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°. — Die Verbindung $C_{12}H_{22}O.HCl$ ist ein hellgelbes Oel. — $C_{12}H_{22}O.HJ$.

7. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).

Amenylvaleron $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat $C_5H_{11}O.Na$ (FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 302).

Flüssig. Siedep.: 279—285°; spec. Gew. = 0,836 bei 7°. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$.

C. Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Der Campher $C_{10}H_{16}O$ und seine Isomeren sind wahrscheinlich als Ketone zu betrachten.

1. Keton $C_8H_{12}O = CH_3.CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben einem Oele $C_8H_{14}O_2$, Hydrocollidin u. a. Körpern, bei mehrstündigem Erhitzen von je 13,5 g Hydrocollidindicarbonsäureester mit 15 ccm Salzsäure (von 25 %), im Rohr, auf 120—130° (HANTZSCH, *A.* 215, 48). $C_8H_{11}N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2HCl + H_2O = C_8H_{12}O + NH_3 + 2C_2H_5Cl + 2CO_2$. Die in den Röhren obenauf schwimmende Oelschicht wird, nach Zusatz von etwas HCl, mit Wasser destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure auf eine hohe Temperatur erhitzt, um den Körper $C_8H_{14}O_2$ in das Keton $C_8H_{12}O$ überzuführen.

Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 208—209°. Löst sich leicht in einer warmen, koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit. Natriumamalgam wirkt auf eine alkoholische Lösung des Ketons lebhaft ein. Absorbirt sehr heftig Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines Tetrabromides $C_8H_{10}O.Br_4$. Mit überschüssigem Brom entsteht ein aus Alkohol in sehr feinen Nädelchen krystallisirender Körper $C_8H_8Br_4O$ oder $C_8H_6Br_4O$, der bei 138° schmilzt. Liefert mit Hydroxylamin bei 76° schmelzende Krystalle (HANTZSCH, *B.* 18, 2582).

2. Ketone $C_9H_{14}O$.

1. **Phoron** (Diisopropylidenaceton) $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, *A.* 110, 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholischem Kali (BAEYER, *A.* 140, 301). Nitrosotriacetonamin zerfällt beim Erwärmen mit starker Natronlauge glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff (HEINTZ, *A.* 187, 250). $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + H_2O + N_2$ — *Darstellung.* Siehe Mesityloxyd (S. 819).

Grofse, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 196°. Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in wenig Aceton, H_2O und Pseudocumol C_9H_{12}. Mit koncentrirter H_2SO_4 erhält man Aceton, H_2O und Mesitylen C_9H_{12} und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 18). Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Mit Chamäleonlösung erhält man wesentlich Aceton, neben CO_2 und Oxalsäure (PINNER, *B.* 15, 591). PCl_5 giebt ein Chlorid $C_9H_{13}Cl$, das mit alkoholischem Kali wieder in Phoron übergeht.

Aus Phoron, Bittermandelöl und HCl entsteht kein Kondensationsprodukt, wie aus Bittermandelöl, HCl und Aceton oder Mesityloxyd. Phoron enthält daher nicht die Gruppe — $CO.CH_3$ (CLAISEN, CLAPARÈDE, *B.* 14, 352). Das Molekularbrechungsvermögen des Phorons fand KANONNIKOW (*J. pr.* [2] 31, 349, 352) = 77,39; ber. = 66,6. — Differenz = 3,6. KANONNIKOW nimmt daher im Phoron drei doppelte Bindungen an, entsprechend der Formel $(CH_3)_2.C:CH.C(CH_3):C:C(OH).CH_3$.

Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetrabromid (CLAISEN, *A.* 180, 9). — Krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Aether in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 108 bis 109°. Sublimirbar; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.

Phorontetrabromid $C_9H_{14}O.Br_4$. *Darstellung.* Brom wird in eine Lösung von Phoron in CS_2 getröpfelt (CLAISEN, *A.* 180, 12). — Flache, sechsseitige, monokline Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Geht beim Behandeln mit Zink uud Salzsäure in Desoxyphoron $C_{18}H_{28}O$ über.

Verbindung $C_9H_{15}JO$. *Darstellung.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Phoron und koncentrirter Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, *Ж.* 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel, krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann bei + 13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HJ und Phoron.

Diisobutylketondisulfonsäure $C_9H_{18}S_2O_7 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht bei längerem Stehen von Phoron mit Natriumdisulfitlösung (PINNER, *B.* 15, 593). — Das Natriumsalz $Na_2.C_9H_{16}S_2O_7 + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Phoron und Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättigtes Phoron wird mit Alkohol und KCN gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das aus siedendem Alkohol in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper unlöslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein NH_3 (SIMPSON, *A.* 148, 356).

Xyliton (Xylitöl) $C_{12}H_{18}O$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER, *B.* 15, 589; vgl. WEIDMANN, SCHWEIZER, *P.* 49, 301; 50, 275). — Gelbliches Oel. Siedep.: 251—252°. Riecht nach Geraniumöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von koncentrirten Säuren leicht verharzt. Oxydationsmittel wirken lebhaft ein.

Dixyliton $C_{12}H_{20}O_2$. *Bildung.* Nebenprodukt der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER). — Dicker Syrup. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310—320°. Liefert dieselben Oxydationsprodukte wie Xyliton.

2. **Isophoron** $C_9H_{14}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3 Thln. Kalk (BENEDIKT, *A.* 162, 303), neben Metaceton (FRÉMY, *A.* 15, 278). Ebenso bei der Destillation eines Syrups von Krümelzucker mit Kalk (LIÈS-BODART, *A.* 100, 353). Bei der Gährung von Glycerin durch Spaltpilze oder beim Destilliren von Glycerin über Kalk und Zinkstaub bei schwacher Rothgluth (SCHULZE, *B.* 15, 64). $3C_3H_8O_3 + H_6 = C_9H_{14}O + 8H_2O$.

Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 208—212° (B.); 218° (i. D.) (SCHULZE). Spec. Gew. = 0,9645 bei 15° (SCH.). Löst sich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Liefert mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ oxydirt (KACHLER, *A.* 164, 82). PCl_5 erzeugt ein bei 175° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$. Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} (LIÈS).

3. **Campherphoron** (Camphren) $C_9H_{14}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293); bei fünf- bis sechsstündigem Erwärmen von 1 Thl. Campher mit 4 Thln. Schwefelsäure auf 100° (CHAUTARD, *J.* 1857, 483; SCHWANERT, *A.* 123, 298).

Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITTIG, *A.* 112, 311); 230 bis 235° (SCHWANERT); 206—215° (KACHLER, *A.* 164, 88); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.); = 0,9614 bei 20° (SCHW.). Unlöslich in Wasser. Wird von Chromsäuregemisch

zu Essigsäure und Adipinsäure, von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ oxydirt (K.). Mit P_2O_5 entsteht ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12}. PCl_5 liefert ein bei 205° siedendes Chlorid $C_9H_{13}Cl$ vom spec. Gew. = 1,038 bei 14° (SCHW.). Natrium erzeugt die Verbindung $C_9H_{13}NaO$, aus welcher man durch Behandeln mit CH_3J oder Acetylchlorid die Aether $C_9H_{13}.OCH_3$ (Siedep.: 225—230°) und $C_{18}H_{27}(C_2H_3O)O_2$ (Siedep.: 230—240°) erhält (SCHW.).

Ist vielleicht identisch mit Isophoron.

4. **Diallylaceton** $(C_3H_5)_2CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Diallylacetessigsäure-Aethylester mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge, neben Diallylessigsäure u. a. K. (WOLFF, *A.* 201, 48). — Siedep.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. **Keton** $C_{10}H_{16}O = (C_7H_{13})C.CO.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von Corianderöl $C_{10}H_{18}O$ mit (nicht zu viel einer) einprocentigen Chamäleonlösung, in der Kälte (GROSSER, *B.* 14, 2504). Man destillirt das Keton mit Wasserdämpfen ab, schüttelt das übergegangene Oel mit Natriumdisulfitlösung und etwas Alkohol und zerlegt das gebildete Doppelsalz durch H_2SO_4.

Flüssig. Siedep.: 185—186°. Spec. Gew. = 0,8970. Verbindet sich mit $NaHSO_3$. Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung: CO_2, Essigsäure und Dimethylbernsteinsäure $C_6H_{10}O_4$.

4. **Keton** $C_{12}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Methyläthylketon in Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1582). — Campherig riechendes Oel. Siedep.: 248—253°.

D. Keton $C_nH_{2n-6}O$(?).

Methyltriäthenyldiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O = (C_2H_5)_2.CH.CO.C_3H_4(C_2H_3)_3$ (?). *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 250° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 280—300°.

E. Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

Die Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$ entstehen durch Behandeln der Chloride der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Natriumamalgam. $2C_3H_7.CO.Cl + 2Na = C_3H_7.CO.CO.C_3H_7 + 2NaCl$. Da in denselben die Gruppe CO zweimal vorkommt, nennt man sie auch Diketone.

1. **Acetonylaceton** $C_6H_{10}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrotritarsäure mit 5—6 Thln. Wasser auf 150—160° (PAAL, *B.* 18, 58). $C_7H_8O_3 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2$. Entsteht in kleiner Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Acetonylacetessigsäureäthylester mit Wasser auf 160° (PAAL, *B.* 18, 59). $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$.

Flüssig. Siedep.: 187—188°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in koncentrirter Kalilauge oder Potaschelösung. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin und mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol. Mit P_2S_3 oder P_2S_5 entsteht glatt Thioxen C_6H_8S; ebenso erhält man mit Selenphosphor Selenoxen C_6H_8Se.

2. **Dibutyryl** $C_8H_{14}O_2 = C_3H_7.CO.CO.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Butyrylchlorid C_4H_7OCl und Natriumamalgam (FREUND, *A.* 118, 35).

Gelbliches Oel. Siedep.: 245—260°. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge in Buttersäure und eine bei 175—185° siedende Flüssigkeit $C_7H_{14}O$. Letztere verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfit.

3. **Diisovaleryl** $C_{10}H_{18}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid $C_5H_9O.Cl$, das vorher mit 5 Vol. Aether verdünnt ist (BRÜHL, *B.* 12, 318). — Gelbliches Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Destillirt unzersetzt bei 210—220° unter einem Druck von 80—100 mm. Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Diisovaleryl einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit $C_{10}H_{20}O$.

F. Ketone $C_nH_{2n-8}O_2$.

Furfuralaceton $C_8H_8O_2 = C_4H_3O.CH:CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Aus Furfurol, Aceton und Natronlauge (J. SCHMIDT, *B.* 14, 1459; CLAISEN, PONDER, *A.* 223, 144). $C_4H_3O.CHO + (CH_3)_2CO = C_8H_8O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Furfurol in 500 ccm Wasser mit 15 Thln. Aceton, giebt 15 ccm Natronlauge (von 10 %) hinzu, lässt 24 Stunden stehen, schüttelt dann mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (CL., P.).

Lange, breite Nadeln. Schmelzp.: 39—40°. Siedet unter starker Zersetzung bei 229°; siedet unzersetzt bei 135—137° bei 33—34 mm (CL., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit hellbräunlichgelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in ein intensives, dunkles Weinroth übergeht. Löst sich in Acetylchlorid mit hellröthlicher Farbe, die beim Erwärmen smaragdgrün wird; durch Wasserzusatz wird diese Färbung aufgehoben.

Furil $C_{10}H_6O_4 = C_4H_3O.CO.CO.C_4H_3O$ s. S. 790.

XXV. Acetoxime.

Gleichwie die Aldehyde verbinden sich auch die Ketone mit Hydroxylamin zu Körpern, welche als Isonitrosoderivate aufzufassen sind. $(CH_3)_2.CO + NH_2.OH = (CH_3)_2.C:N.OH + H_2O$. Die entstandenen Verbindungen — Acetoxime — besitzen die Zusammensetzung von Nitrosoderivaten der Kohlenwasserstoffe, allein sie unterscheiden sich sehr wesentlich von den Nitrosoderivaten dadurch, dafs sie nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion (S. 111) geben. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus den Acetoximen wieder Hydroxylamin abgespalten. Alkalische Reduktionsmittel wirken auf Acetoxim $(CH_3)_2.C:N:OH$ nicht ein; von sauren Reduktionsmitteln wird es in Hydroxylamin und Aceton zerlegt. Es bildet mit HCl eine wenig beständige Verbindung. Ein Wasserstoffatom kann darin durch Natrium, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Versetzt man Acetoxim mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid, so resultirt der Benzyläther $(CH_3)_2.C:OC_7H_7$. Derselbe wird von HCl in Aceton und Benzylhydroxylamin zerlegt. $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7 + H_2O = (CH_3)_2.CO + NH_2.OC_7H_7$. Das Benzylhydroxylamin zerfällt beim Kochen mit HJ in Benzyljodid und Ammoniak. $NH_2.OC_7H_7 + 3HJ = C_7H_7J + NH_3 + J_2 + H_2O$. Diese Reaktionen zeigen, dass im Benzylacetoxim $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7$ das Benzyl nicht am Kohlenstoff haftet, sondern am Stickstoff oder Sauerstoff. Würde man dem Benzylhydroxylamin die Formel $C_7H_7.NH.OH$ ertheilen, so müsste, bei der Reduktion durch HJ, Benzylamin entstehen, was aber nicht der Fall ist. Demnach sind die Acetoxime als Hydroxylverbindungen zu betrachten.

A. Derivate der Ketone $C_nH_{2n}O$.

1. Acetoxim (Isonitrosopropan) $C_3H_7NO = (CH_3)_2C:N.OH$. *Bildung.* Beim Schütteln einer wässerigen Hydroxylaminlösung mit Aceton (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1324). Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet.

Aeufserst flüchtige Prismen. Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 134,8° (i. D.) bei 728 mm. Riecht nach Chloral. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn. Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft. Reagirt neutral. Wird der neutralen, wässerigen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der mit Kali oder H_2SO_4 versetzten Lösung. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid heftig angegriffen (MEYER, JANNY, *B.* 15, 1529). Zerfällt bei kurzem Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Aceton und Hydroxylamin (JANNY, *B.* 16, 170). Wird von PCl_5 explosionsartig angegriffen. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumäthylat, Zinkstaub und Natronlauge) nicht zersetzt. Saure Reduktionsmittel bewirken zunächst Spaltung in Aceton und NH_3O.

$C_3H_6NO.Na + C_2H_5.OH$. Wird durch Fällen einer ätherischen Acetoximlösung mit Natriumäthylat erhalten (JANNY, *B.* 16, 173). — Feine Krystallschüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. — $C_3H_7NO.HCl$. Wird als Pulver

erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetoxim in absolutem Aether (JANNY). Schmelzp.: 98—101°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in HCl und Acetoxim. Aeufserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung zerfällt nach kurzer Zeit in $NH_3O.HCl$ und Aceton. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$.

2. **Methyläthylacetoxim** $C_4H_9NO = CH_3.C(N.HO).C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Methyläthylketon mit einer wässerigen Lösung von 1 Mol. Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2779). — Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 152—153°. Spec. Gew. = 0,9195 bei 24°. Löslich in 10 Vol. Wasser; mischt sich mit Alkohol und Aether. Entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter HCl Hydroxylamin. Giebt mit koncentrirter Natronlauge ein krystallisirtes Natriumsalz.

3. **Methylisopropylacetoxim** $C_5H_{11}NO = CH_3.C(N.OH).CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylisopropylketon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 2984). — Flüssig. Siedep.: 157—158°.

4. **Methylpseudobutylacetoxim** $C_6H_{13}NO = CH_3.C(N.HO).C.(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Pinakolin, Hydroxylamin und etwas Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2780). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. Verflüchtigt sich äufserst leicht mit Wasserdämpfen. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn, Aceton und Benzol.

5. **Methylnonylacetoxim** $C_{11}H_{23}NO = CH_3.C(N.OH).C_9H_{19}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren einer alkoholischen Lösung von Methylnonylketon mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Soda (SPIEGLER, *M.* 5, 242). Man verjagt den Alkohol, schüttelt den Rückstand mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Der nach längerem Stehen krystallisirende Rückstand wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 42°.

6. **Myristoxim** $C_{27}H_{55}NO = (C_{13}H_{27})_2.C:N.OH$. *Bildung.* Aus Myriston und Hydroxylamin, wie bei Methylnonylacetoxim (SPIEGLER, *M.* 5, 242). — Amorph. Schmelzp.: 51°.

7. **Stearoxim** $C_{35}H_{71}NO = (C_{17}H_{35})_2.C:N.OH$. *Bildung.* Aus Stearon und Hydroxylamin wie bei Methylnonylacetoxim (SPIEGLER, *M.* 5, 243). — Amorph. Schmelzp.: 62—63°.

B. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$.

1. **Acetoxime** $C_6H_{11}NO$.

1. **Mesityloxim** $(CH_3)_2.C:CH.C(N.OH).CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und dann mit koncentrirter Sodalösung, lässt die klare Lösung acht Tage lang stehen, destillirt dann den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (NÄGELI, *B.* 16, 495). — Nicht ganz unzersetzt destillirbares Oel (Siedep.: 180—190°). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn. Löslich in Natronlauge und in viel NH_3. Spaltet beim Erwärmen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin ab.

2. **Allylacetoxim** $CH_3.C(N.OH).CH_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus Allylaceton und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — *Darstellung.* Wie bei Mesityloxim (s. oben). — Durchdringend, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187,5° (kor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in Alkalien und Säuren. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines nicht destillirbaren, zähen Oeles.

2. **Suberoxim** $C_7H_{13}NO = C_7H_{12}N.OH$. *Bildung.* Aus Suberon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — *Darstellung.* Wie bei Mesityloxim (s. oben).

Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser.

C. Derivat der Ketone $C_nH_{2n-4}O$.

Phoronoxim $C_9H_{15}NO = C_9H_4N.OH$. *Bildung.* Aus Phoron und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — *Darstellung.* Wie bei Mesityloxim (s. oben).

Tafeln. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn, CS_2, Säuren und Alkalien.

D. Derivat der Ketone $C_nH_{2n-2}O_2$.

Acetonylacetoxim $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Acetonylaceton mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) K_2CO_3 (PAAL, *B.* 18, 59). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt. — Atlasglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Sehr schwer löslich in heifsem Benzol, leicht in Säuren, Alkalien und in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

XXVI. Zuckerarten und Kohlehydrate.

(SACHSSE, Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen. Leipzig, 1877.)

Die Zuckerarten sind nach den Formeln $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ zusammengesetzt. Sie schliefsen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate der sechsatomigen Alkohole $C_6H_{14}O_6$ betrachtet werden. Der süfse Geschmack ist fast allen mehratomigen Alkoholen (Mannit, Pinit, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt süfs. Während aber Letzteres im völlig reinen Zustande unzersetzt verdampft, zerlegen sich alle übrigen mehratomigen Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe der Elemente des Wassers. Die Zuckerarten bieten zahlreiche Isomerieverhältnisse und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien.

1. *Verhalten gegen polarisirtes Licht.* Die meisten Zuckerarten drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Folgende sind:

Optisch-inaktiv:

Dulcit,	Inosit,
Erythrit,	Lävulin,
Dambose.	

Rechtsdrehend:

Pinit	Glykose	Rohrzucker,
Quercit	Galaktose	Trehalose,
Insodulcit	Eucalin	Melezitose,
Maltose	Dextrin	Milchzucker,
Raffinose	Arabinose	Melitose.

Linksdrehend:

Mannit	Sorbin	Inulin,
	Fruchtzucker	Gummi arabicum.

2. *Verhalten gegen Alkalien.* Einige Zuckerarten (z. B. Glykose, Milchzucker . . .) bräunen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — Salze gefärbter Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

3. *Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.* Glykose, Fruchtzucker . . . scheiden in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zuckerarten, (Rohrzucker . . . .) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säuren.

4. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässerigen Lösung einiger Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar, nach einiger Zeit, durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glykose und Lävulose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tritt die Alkoholgährung durch Hefe sofort ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen Alkohole werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

5. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (HCl, H_2SO_4). Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren werden die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ in ihren Eigenschaften nicht

verändert. Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ zerfallen aber bei dieser Behandlung in zwei Moleküle der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. Sie zeigen daher, nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: sie sind modificirt.

6. *Verhalten gegen koncentrirte Salpetersäure.* Koncentrirte Salpetersäure greift die Zuckerarten, schon in der Kälte, lebhaft an. Aufser Oxalsäure und kleinen Mengen Weinsäure oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäure und Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend unterscheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. Uebergiefst man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfolgt, bei Gegenwart von Zuckersäure, eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schleimsäure ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerarten bei dieser Reaktion entweder blos Zuckersäure oder blos Schleimsäure liefern. Nur der Milchzucker macht hievon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schleimsäure. Es geben mit Salpetersäure:

Zuckersäure		Schleimsäure
Mannit	Trehalose	Dulcit
Rohrzucker	Melezitose	Melitose
Glykose	Dextrin	Gummi arabicum
Milchzucker	Lävulin	Pflanzenschleim
Lävulose	Stärke	Milchzucker
		Galaktose.

7. *Verhalten gegen Oxalsäure* (LORIN, *Bl.* 25, 389, 517; 27, 548; *Fr.* 18, 106). Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure CO_2 und Ameisensäure. Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ schwärzen sich bei dieser Reaction blos mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO_2 oder Ameisensäure.

8. *Verhalten gegen Phenylhydrazin.* Viele Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ verbinden sich mit Phenylhydrazin zu krystallisirten Verbindungen $C_{18}H_{22}N_4O_4$, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Viele Zuckerarten $C_{11}H_{22}O_{11}$ geben mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindungen, denen aber die Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ zukommt. Mit Rohrzucker entsteht dieselbe Verbindung $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welche auch aus Glykose enthalten wird. Inosit und Trehalose verbinden sich nicht mit Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 579).

Nomenklatur: SCHEIBLER (*B.* 18, 647) schlägt vor, die Endung ose für alle Zuckerarten einzuhalten, dabei aber die invertirbaren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch die Endung biose zu bezeichnen. Rohrzucker = Saccharobiose, Milchzucker = Laktobiose; Eucalose statt Eucalyn, Sorbinose statt Sorbin u. s. w.

A. Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ unterscheiden sich von den sechsatomigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ durch ein Minus von zwei Atomen Wasserstoff. Sie verhalten sich also zu den Letzteren wie die Aldehyde (oder Ketone) zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des Traubenzuckers $C_6H_{12}O_6$ in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er beim Behandeln mit Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit $C_6H_{14}O_6$ über: er reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation ein Atom Sauerstoff auf und geht in Glykonsäure über u. s. w. Alle diese Reaktionen finden in der Formel des Traubenzuckers $CH_2(OH)(CH.OH)_4.CHO$ ihren entsprechenden Ausdruck. Allein der Traubenzucker giebt nicht die für Aldehyde charakteristische Reaktion mit Fuchsin und SO_2, und derselbe ist daher vielleicht ein Ketonalkohol $CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.CH_2(OH)$ (V. MEYER, *B.* 13, 2344).

Die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet oder entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder den Kohlehydraten $C_6H_{10}O_5$. Sie enthalten bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit Säuren unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen sie Verbindungen ein. Von den Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ unterscheiden sich die Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren, meist schon weit unter 200°, Wasser und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$.

Glykose Lävulose	Reduciren alkalische Kupferlösung;	Gähren mit Hefe.	Geben mit Salpetersäure: Zuckersäure

Arabinose Sorbin Eucalyn	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd.	— Gähren nicht mit Hefe	Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.
Inosit Scyllit Dambose	Reduciren nicht Kupferoxyd, bräunen sich nicht mit Alkalien.		

1. **Arabinose.** *Bildung.* Entsteht, neben einer organischen Säure, beim Kochen von linksdrehendem, arabischem Gummi mit verdünnter H_2SO_4 (SCHEIBLER, *B.* 1, 58, 108; 6, 612; MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen* [1880], S. 76; KILIANI, *B.* 13, 2304; 15, 37). Nur jene Sorten Gummi arabicum liefern Arabinose, aus welchen durch HNO_3 keine Schleimsäure entsteht (CLAESSON, *B.* 14, 1271). — *Darstellung.* Man kocht 18 Stunden lang einen Theil reines arabisches Gummi mit acht Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure, neutralisirt dann mit $BaCO_3$, verdampft zum Syrup und fügt das dreifache Volumen Alkohol (von 90 %) hinzu. Hierdurch fällt ein Baryumsalz aus, das man abfiltrirt. Das Filtrat wird zum Syrup gestellt und dann über H_2SO_4 gebracht (KILIANI).

Glänzende trimetrische Prismen. Schmelzp.: 160°. Verbrennungswärme für 1 g = 3,695 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 286). Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Weniger süfs als Rohrzucker, aber viel süfser als Galaktose. Rechtsdrehend; für die wässerige Lösung bei p = 10 und t = 18° ist $[\alpha]_D = +104,4°$ (SCHEIBLER, *B.* 17, 1731); 105,4° (LIPPMANN, *B.* 17, 2239). Reducirt 5,6 Mol. CuO. Liefert mit Salpetersäure keine Schleimsäure und mit Natriumamalgam keinen Dulcit. Liefert mit Brom Arabonsäure $C_6H_{10}O_6$. Gährt nicht mit Hefe. Wird von SO_3HCl leicht zersetzt (CLAESSON). Liefert mit Phenylhydrazin eine braungelbe Verbindung, die bei 157—158° schmilzt (SCHEIBLER, *B.* 17, 1731).

Nach O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 41) sollen beim Erwärmen von Arabinsäure ($\alpha_j = -27°$) mit verdünnter Schwefelsäure verschiedene isomere Arabinosen $C_6H_{12}O_6$ entstehen. Die α-Arabinose besitzt das Drehungsvermögen $\alpha_j = +140°$. Die β-Arabinose krystallisirt in monoklinen Prismen; $\alpha_j = +111°$. Die γ-Arabinose krystallisirt in rhombischen Prismen; $\alpha_j = +91°$. (Ist wahrscheinlich Galaktose) (SCHEIBLER, *B.* 17, 1732).

2. **Cerasinose.** *Bildung.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der Arbinsäure $C_{12}H_{32}O_{11}$ aus Kirschgummi durch verdünnte H_2SO_4 (MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen*, Leipzig 1880, S. 78). — *Darstellung.* Man erwärmt zehn Theile Kirschgummi mit 40 Thln. Wasser und einem Theile H_2SO_4 kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr durch Alkohol gefällt wird, neutralisirt dann mit $BaCO_3$, verdampft die Lösung zum Syrup und fällt mit Alkohol von 90 % unzersetzes Gummi aus. Die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung wird mit absolutem Alkohol bis zur Trübung versetzt. — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter 100°. Aeufserst hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle. Arabinose reduciren 225 Thle. CuO). $[\alpha]_D = +89,09°$. Die feste Cerasinose geht bei längerem Aufbewahren ($1^1/_2$ Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfolgt schon in zwei Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 100°.

3. **Cerebrose.** *Bildung.* Entsteht, neben Neurostearinsäure und Sphingosin, bei 24stündigem Erhitzen von einem Theile Phrenosin (s. Glykoside) mit (11 Thln.) Schwefelsäure (von 3 %) auf 130°. Die Schwefelsäure wird abgegossen und der unlösliche Rückstand wieder 24 Stunden lang mit frischer Schwefelsäure auf 130° erhitzt. Man wiederholt die Operation, mit neuen Mengen H_2SO_4, so oft noch aus der Substanz Cerebrose abgespalten wird, neutralisirt die sauren Lösungen mit $BaCO_3$ und verdunstet sie dann bei 30—40° im Vakuum (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 22). — Sehr kleine Krystalle. Löslich in Weingeist, sehr wenig in absolutem Alkohol. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +70°40'$. Wird von Bleiessig oder Bleizucker und NH_3 völlig ausgefällt. Sechs Theile Cerebrose reduciren ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie fünf Theile Glykose. Giebt mit Gallensäuren, Oelsäuren, Sphingosin und Vitriolöl eine rothe Färbung, wie bei der PETTENKOFER'schen Gallenreaktion. Bei langem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° entsteht erst ein unkrystallisirbarer Syrup und dann cerebrosische Säure $C_6H_{12}O_6$(?), die FEHLING'sche Lösung nicht reducirt, und deren Baryumsalz $Ba.C_6H_{10}O_6$ ist.

4. **Crokose** (Safranzucker). *Bildung.* Beim Kochen des Safranfarbstoffes mit verdünnter HCl (ROCHLEDER, MAYER, *J.* 1858, 476). $2C_{44}H_{70}O_{28} + 7H_2O = 9C_6H_{12}O_6 + C_{34}H_{46}O_9$ (KAYSER, *B.* 17, 2232). Beim Erwärmen von Pikrocrocin mit verdünnten Säuren oder Erden (KAYSER). $C_{38}H_{66}O_{17} + H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + 2C_{10}H_{16}$.

Rhombische Krystalle. Stark rechtsdrehend. Reducirt nur halb so viel CuO wie Glykose.

5. Dambose. *Vorkommen.* Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und als Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (GIRARD, *Z.* 1869, 66). — *Darstellung.* Man erhitzt Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 100° und fällt die gebildete Dambose durch Alkohol von 95%. — Sechsseitige Prismen. Schmilzt bei 212° (GIRARD, *J.* 1873, 834). Inaktiv. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr beständig. Wird bei 230° nicht verändert. Brom wirkt bei 160° nicht ein. Löst sich unverändert in rauchender Salpetersäure; beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt, aber nicht durch neutrale Bleizuckerlösung. Nicht gährungsfähig. Giebt mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Verbindet sich mit Basen.

$C_6H_{12}O_6.BaO$ (bei 110°). *Bildung.* Beim Fällen einer wässerigen Damboselösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist. — Leicht veränderlicher Niederschlag. — $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.PbO$ (bei 120°). *Bildung.* Durch Fällen mit alkoholischer, mit NH_3 versetzter, Bleizuckerlösung. — In Wasser löslicher Niederschlag.

Monomethyläther (Bornesit) $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.CH_3$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Borneo (GIRARD, *Z.* 1871, 335). — *Darstellung.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckerige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige rhombische Prismen. Schmelzp.: 175°. Sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. Rechtsdrehend. Nicht gährungsfähig; reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, erlangt aber diese Fähigkeit nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure. Geht bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in eine explosive Nitroverbindung über, die sich nicht in Wasser löst, aber aus Alkohol krystallisirt und bei 30—35° schmilzt. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° in Methyljodid und Dambose.

Dimethyläther (Dambonit) $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen n'dambo genannt wird (GIRARD). — *Darstellung.* Der Kautschuk schliefst eine wässerige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln. Optisch-inaktiv. Gährt nicht; wird von Alkalien und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodawasserstoffsäure auf 100° in Methyljodid und Dambose. Wird beim Erhitzen mit Salpetersäure zu Oxalsäure und Ameisensäure oxydirt. — $C_8H_{16}O_6.KJ$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen der beiden Bestandtheile. — Krystalle.

Damboseschwefelsäure $C_6H_8SO_7$ (?). *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Dambose mit kaltem Vitriolöl (GIRARD, *Z.* 1869, 68). $C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4 = C_6H_8SO_7 + 3H_2O$. — Die freie Damboseschwefelsäure ist ein dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Dambose. Reducirt sofort FEHLING'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. — $(C_6H_7SO_7)_2Ba$ (?).

Matezit $C_{10}H_{20}O_9$. *Vorkommen.* Im Kautschuk von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen mateza roritina genannt wird. Der Matezit findet sich in einer wässerigen Flüssigkeit gelöst, mit welcher die Poren des Kautschuks angefüllt sind (GIRARD, *Bl.* 21, 220).

Krystallwarzen. Schmelzp.: 181°. Sublimirt bei 200—210°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Verhält sich ganz wie Dambonit, ist nur stark rechtsdrehend. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Methyljodid und

Matezodambose $C_9H_{18}O_9(C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9)$. Letztere ist isomer mit Dambose: $C_9H_{18}O_9 = 1\frac{1}{2}C_6H_{12}O_6$. Sie verhält sich auch ganz wie Dambose, ist aber in Wasser leichter löslich als Dambose, dreht schwach nach rechts und schmilzt bei 235°.

6. Eucalyn $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit verdünnter Schwefelsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 72).

Syrup, schwach süfs. Rechtsdrehend. Gährt nicht mit Hefe (Unterschied und Trennung von Glykose). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich mit Alkalien. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure nicht verändert.

7. Galaktose $C_6H_{12}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykose, bei einstündigem Kochen von Milchzucker mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1:5) und

2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *B.* 8, 599; 9, 42; 11, 1069; vgl. ERDMANN, *J.* 1855, 673; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 644; PASTEUR, *J.* 1856, 645; KENT, TOLLENS, *A.* 227, 224). Entsteht, neben einer anderen Zuckerart, beim Kochen von Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31}$ mit verdünnter H_2SO_4 (A. MEYER, *B.* 17, 690). Beim Kochen von Agar-Agar mit verdünnter Schwefelsäure (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 375). Beim Behandeln von Galaktin mit verdünnten Säuren (MÜNTZ, *Bl.* 37, 409). Wie es scheint, entsteht Galaktose auch beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 solcher Sorten Gummi arabicum, welche bei Behandlung mit verdünnter HNO_3 keine Schleimsäure liefern (CLAESSON, *B.* 14, 1271; KILIANI, *B.* 15, 37). — *Darstellung.* Man kocht Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit $CaCO_3$ und verdunstet. Erst krystallisirt Galaktose, deren Abscheidung man durch Zusatz von Alkohol befördert. Zur Trennung der Galaktose von Glykose benutzt man die gröfsere Löslichkeit der Glykose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 269).

Krystallkörner. Schmelzp.: 142—144° (FUDAKOWSKY), 148° (LIPPMANN, *B.* 17, 2239). Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: MEISSL. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Erden. Reducirt, in einprocentiger Lösung, 4,9 Mol. CuO aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 4,7 Mol. CuO aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET). Rechtsdrehend. Für eine wässerige Lösung, die p Gewichtsprocente Galaktose enthält, ist bei t°: $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785\,p - 0,209.t$ (MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 100). In einer frisch bereiteten, zehnprocentigen wässerigen Lösung ist bei 20° $[\alpha]_D = +134,5°$; dann sinkt das Drehungsvermögen langsam bis auf 81,5° (LIPPMANN). Für eine 10- bis 15procentige wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = 81,4 - 81,7°$ (K., T.). Verbrennungswärme für 1 g = 3,659 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 286). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit Kupferoxydhydrat, in neutraler oder alkalischer Lösung, entstehen CO_2, Ameisensäure, Milchsäure und wenig Glykolsäure (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 209). Mit Brom und Silberoxyd entsteht Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$. Verhält sich gegen Silber-, Wismuth- und Indigolösung ganz wie Glykose. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Sehr resistent gegen SO_3HCl (CLAESSON). Verhält sich gegen kaltes Vitriolöl wie Glykose. Auch hier entstehen Sulfonsäuren, die beim Kochen mit Alkohol in H_2SO_4 und einen Körper $C_6H_{10}O_5$ zerfallen (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 747). Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Ameisensäure und Lävulinsäure $C_5H_8O_3$ (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 228). Verbindet sich mit Kochsalz. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausgefällt werden. Liefert mit Phenylhydrazin eine hellgelbe Verbindung, die bei 170—171° schmilzt (SCHEIBLER, *B.* 17, 1732). Gährt mit Hefe.

$2(C_6H_{11}O_6)_2Ba.BaO$. Wird durch Fällen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzgeist mit alkoholischer Barytlösung erhalten. Amorph. (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1072).

Galaktosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykosetetraschwefelsäure, beim Lösen von Milchzucker in SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 29).

Galaktosepentacetat $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen 1 Thle. Galaktose mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160°. — Gummiartig. Erweicht bei 62° und schmilzt bei 66—67° (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1071).

8. Glykose (Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, Dextrose) $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, besonders in den süfsen Früchten. Die Glykose findet sich in den Früchten stets neben einer äquivalenten Menge Lävulose und zuweilen neben (etwas) Rohrzucker. Im Honig ist, neben Rohrzucker, mehr Glykose als Lävulose enthalten (DUBRUNFAUT, SOUBEIRAN, *J.* 1849, 464). Nach RÖDERS (*J.* 1863, 574) ist im Heidehonig und Cubahonig kein Rohrzucker enthalten; ersterer besteht aus dem äquivalenten Gemisch von Glykose und Lävulose, letzterer hält überschüssige Glykose. Glykose findet sich im Thierreich: in der Leber, dem Chylus, Blut, Darminhalt u. s. w., in kleiner Menge im Harn (?) (vgl. dagegen FLÜCKIGER, *H.* 9, 348). Bei Diabetes mellitus steigt der Glykosegehalt des Harns bis auf 8—10%. — *Bildung.* Glykose bildet sich aus mehreren Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung von Fermenten. So zerfällt der Rohrzucker beim Behandeln mit Säuren in Glykose und Lävulose:

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Glykose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$ lassen sich zum gröfsten Theil in Glykose überführen. Besonders leicht gelingt dieses mit Stärke, Glykogen, Dextrin. Stärke und Glykogen erleiden diese Umwandlung nicht blos durch verdünnte Mineralsäuren, sondern auch

durch Fermente (Diastase). Die widerstandsfähigere Cellulose $C_6H_{10}O_5$ kann durch Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung ebenfalls in Glykose übergeführt werden. Eine fast vollständige Umwandlung der Cellulose lässt sich bewirken, wenn man 250 g lufttrockene, entfettete Watte in ein kaltes Gemisch aus 1250 g Schwefelsäure (mit 75% SO_3) und 420 g Wasser allmählich einträgt, eine Stunde stehen lässt, dann mit $^2/_3$ des Volumens Wasser verdünnt, wieder einen Tag stehen lässt, hierauf filtrirt und das Filtrat auf $2^1/_2$ l bringt. Von dieser Lösung werden nun jedesmal 50 ccm mit 850 ccm Wasser versetzt und 5—6 Stunden lang am Kühler zum lebhaften Kochen erhitzt (FLECHSIG, *H.* 7, 536). Hierdurch ist die Möglichkeit angedeutet, Traubenzucker aus Holz darzustellen. Endlich findet sich Glykose mit organischen Körpern der verschiedensten Konstitution verbunden im Pflanzenreiche. Diese Verbindungen, Glykoside genannt, werden beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Fermenten (Emulsin) gespalten in Glykose und einen oder mehrere andere Körper. Bei diesen Zerlegungen nimmt das Glykosid meist Wasser auf.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{CNH}$$

Darstellung. Im Grofsen. Die technische Darstellung der Glykose (Stärkezucker, Kartoffelzucker) geschieht fast ausschliefslich durch Kochen von Stärke mit Wasser und etwas Schwefelsäure unter erhöhtem Druck, um die Ueberführung des zunächst gebildeten Dextrins in Glykose zu befördern. Die saure Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisirt und die Glykoselösung zur Trockene verdampft. Das gewöhnliche Handelsprodukt enthält:

Vergährbaren Zucker	61,08
Unvergährbare, stark rechtsdrehende Substanz	20,54
Wasser	18,04
Asche	0,34
	100,00

Die grofse Menge rechtsdrehender, nicht gährungsfähiger Substanzen im käuflichen Traubenzucker gestattet, durch eine einfache Beobachtung im Polarisationsapparat, zu erkennen, ob ein Wein mit Stärkezucker gallisirt ist (NEUBAUER, *Fr.* 15, 188). Die gröfste Ausbeute an Glykose — entsprechend 90% der angewandten Stärke — erhält man durch vierstündiges Erwärmen der Stärke mit einprocentiger Schwefelsäure auf 108° oder durch dreistündiges Erwärmen mit derselben Säure auf 114° (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 94). Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je koncentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer, und je höher die Temperatur ist. Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40—50% der Einwirkungsdauer proportional. In den späteren Stadien verläuft der Prozess immer langsamer, infolge der Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Im Kleinen. In ein auf 45° erwärmtes Gemisch von 500 ccm 90procentigen Alkohols mit 20 ccm rauchender Salzsäure trägt man, in vier bis fünf Portionen, 160 g pulverisirten Rohrzucker ein und rührt um, bis sich alles gelöst hat. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich etwa 10 g wasserfreie Glykose ab. Nun werden in ein 45° warmes Gemisch von 12 l Alkohol (90%) und 480 ccm rauchender Salzsäure 4 kg gepulverten Rohrzuckers allmählich eingetragen, so dass die Temperatur nicht viel über 50° steigt. In die klare und erkaltete Flüssigkeit rührt man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 Stunden alle ausgeschiedene wasserfreie Glykose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von 90%), dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schliefslich kocht man sie 5 bis 10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei 20°) und kühlt die filtrirte Lösung rasch ab. Gröfsere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie Glykose 10—15 Minuten lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei 20°) kocht und die filtrirte Lösung fünf bis sechs Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 244). — In ein Gemisch aus 600 ccm Alkohol (von 80%) und 30—40 ccm rauchender Salzsäure wird im Laufe von drei bis vier Wochen so viel fein pulversirter Rohrzucker eingetragen als sich löst. Man filtrirt und lässt das Filtrat, im Dunkeln, an einem kühlen Ort vier bis sechs Wochen lang stehen, bis sich nicht mehr Krystalle ausscheiden. Man giefst nun die Flüssigkeit ab, übergiefst die Krystalle mit Alkohol von 90%, lässt 24 Stunden lang stehen und saugt dann die Krystalle ab. Die Krystalle werden hierauf, unter absolutem Alkohol zerrieben, der Alkohol nach 24 Stunden abgegossen und das Waschen mit absolutem Alkohol in derselben Weise wiederholt, bis alle Salzsäure entfernt ist.

Schliefslich werden die Krystalle getrocknet, erst bei 30—40° und allmählich bei 100° (WORM MÜLLER, *J. pr.* [2] 26, 83). In gleicher Weise verfährt J. OTTO (*J. pr.* [2] 26, 91), nur verwendet er auf 600 ccm Alkohol (von 80%) blos 20 ccm rauchender Salzsäure, löst darin etwa 300 g Rohrzucker und hält, während des Lösens, die Temperatur der Lösung auf 25°. Um Glykose aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, kocht man sie mit etwas weniger Alkohol, als zum völligen Lösen erforderlich ist, filtrirt durch einen Wasserbadtrichter in einen Kolben, welcher sofort in kaltes Wasser getaucht wird.

Konstitution der Glykose. Rationelle Formel von V. MEYER, s. S. 828; $CH_2(OH).CO.(CH.OH)_3.CH_2(OH)$ (?) (ZINCKE, *A.* 216, 319); $CH_2.\overline{(CH.OH)_4.CH}.OH$ (?) [O-Brücke zwischen CH und CH]; (TOLLENS, *B.* 16, 923).

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (PASTEUR, *J.* 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden trikline Zwillingskrystalle erhalten (BREZINA, *J. pr.* [2] 21, 248). Scheidet sich auch aus koncentrirter wässeriger Lösung in wasserfreien Krystallen ab, besonders wenn reine Glykose angewendet wird (BEHR, *B.* 15, 1104; vgl. HESSE, *A.* 192, 172). Spec. Gew. = 1,54—1,57 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Zweimal weniger süfs als Rohrzucker. Verbrennungswärme für 1 g = 3,692 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 285). Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist von der Koncentration der (wässerigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltiger Glykose, so ist bei 17,0°: $[\alpha]_D = 47,73° + 0,015\,534.p + 0,000\,388\,3.p^2$ und für wasserfreie Glykose: $= 52,50° + 0,018\,796.p + 0,000\,516\,83.p^2$ (TOLLENS, *B.* 17, 2238; vgl. *B.* 9, 487 u. 1531). Eine Lösung mit 18,6211% wasserfreier Glykose hat ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 52,85°$ (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 253). Das Drehungsvermögen ändert sich nur wenig in höherer Temperatur. Krystallisirter Traubenzucker verliert das Krystallwasser unter 100° unter Schmelzung und ist bei 110° wasserfrei. Wasserfreie Glykose schmilzt bei 146° (SCHMIDT, *A.* 119, 94). Oberhalb 174° verliert die Glykose Wasser und geht in Glykosan $C_6H_{10}O_5$ und dann in braun gefärbtes Caramel über. Bei der trocknen Destillation entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker.

Löslichkeit der Glykose (ANTHON, *J.* 1860, 507). 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 81,68 Thle. wasserfreie Glykose.

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew. =	0,837	0,880	0,910	0,950
lösen bei 17,5°	1,94	8,10	16,0	32,5
„ „ Siedehitze	21,7	136,7		

Thle. wasserfreier Glykose.

Spec. Gew. der gesättigten wässerigen Glykoselösung bei 15° = 1,206 (ANTHON, *Wagner's Jahresb. der chem. Technol.* 1859, 359). — Spec. Gew. der wässerigen Glykoselösungen bei 15°:

100 Thle. Lösung halten Thle. wasserfreier Glykose:	5	10	15	20	25
Spec. Gew. =	1,0200	1,0406	1,0616	1,0831	1,1021

(POHL, *Gm.* 7, 757).

Spec. Gew. von Glykoselösungen bei 17,5°, die in 100 ccm Lösung g Gramme wasserfreier Glykose enthalten (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 96; vgl. TOLLENS, *B.* 9, 1535):

g	spec. Gew.:	g	spec. Gew.:	g	spec. Gew.:
1	1,00375	20	1,0762	40	1,1494
5	1,0192	25	1,0946	45	1,1680
10	1,0381	30	1,1130	50	1,1863
15	1,0571	35	1,1310	55	1,2040
				60	1,2218.

Glykose wird leicht oxydirt; sie reducirt Gold-, Silber-, Wismuth- und alkalische Kupferoxydlösungen. In letzterem Falle entstehen hauptsächlich Tartronsäure $C_3H_4O_5$ und ein Gummi (Dextrin?, wahrscheinlich schon in der verwandten Glykose vorhanden), daneben aber noch Ameisensäure, Essigsäure und andere Säuren (REICHARDT, *A.* 127, 147; CLAUS, *A.* 147, 114; *J. pr.* [2] 4, 63; FELSKO, *A.* 149, 356). Beim Kochen mit Wasser und Kupferoxydhydrat entstehen: CO_2, Ameisensäure, Glykolsäure, Glycerinsäure (?) und Erythroglycerinsäure (?), aber keine Tartronsäure. Dieselben Produkte, und daneben noch Glykonsäure, entstehen beim Kochen von Glykose mit Wasser, $Cu(OH)_2$ und etwas Baryt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 651). Aus ammoniakalischer Silberlösung wird das Silber als Spiegel ausgeschieden (Versilberung von Glas). Entzündet

sich beim Zusammenreiben mit 6 Thln. Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 34, 88). Zerfällt beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser völlig in CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). Beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Ameisensäure (HÜNEFELD, *J. pr.* 7, 44), Aldehyd und Akroleïn (?) auf (LIEBIG, *A.* 113, 16). Wird, bei Gegenwart von Soda, durch Ozon vollständig oxydirt zu CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 125, 211). Bei der Elektrolyse einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Glykose entstehen Ameisensäure, Zuckersäure und Trioxymethylen (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 321). Giebt mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, eine Verbindung. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entstehen Zuckersäure und Oxalsäure. Leitet man in eine wässerige Glykoselösung Chlor und setzt dann Silberoxyd hinzu, so entstehen Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$ und Zuckersäure (HERZFELD, *A.* 220, 358). Mit Ag_2O allein entsteht Glykonsäure. Wendet man eine mit NaOH versetzte ammoniakalische Silberlösung an, so erfolgt die Oxydation der Glykose wesentlich nach der Gleichung: $C_6H_{12}O_6 + 6Ag_2O = 6CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 12Ag$. Daneben wird etwas Oxalsäure gebildet (TOLLENS, *B.* 16, 921).

Wasserfreie Glykose löst sich in (1½ Thl.) kalter Schwefesäure unter Bildung von Glykoseschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79); erwärmt man das Gemisch auf 60°, so entsteht „künstliches Dextrin". Beim Kochen von Glykoseschwefelsäure (durch Zusammenreiben von Glykose mit Vitriolöl, in der Kälte, bereitet) mit Alkohol, scheidet sich ein Körper $C_6H_{10}O_5$ aus, der sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und rechtsdrehend ist (αj $= + 123°$) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 746). Glykose verkohlt beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, wobei CO und CO_2 entweichen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen dunkelgefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61), aber keine Lävulinsäure oder Ameisensäure (TOLLENS, GROTE, *B.* 7, 1379). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Glykose in absolutem Alkohol entsteht Diglykose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Glykose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Baryt. In letzterem Falle entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$ (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat, im Rohr auf 240°, werden Essig-, Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protokatechusäure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). Entwickelt beim Destilliren mit Kalkhydrat Phoron und Metaceton (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser entsteht Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Glykose absorbirt bei 100° lebhaft Ammoniak, giebt dabei Wasser ab und bildet eine braune stickstoffhaltige Verbindung (THÉNARD, *J.* 1861, 909). Beim Erhitzen von Glykose mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100° entstehen, neben anderen Produkten, α-Glykosin $C_6H_8N_2$ und β-Glykosin $C_7H_{10}N_2$. Bei Gegenwart von Glykose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt. 1 Mol. Glykose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten (SALKOWSKI, *A.* 189, 28). Verhalten von Glykose gegen $Cu(OH)_2$ und Kupfersalze: WORM MÜLLER, HAGEN, *J. Th.* 1880, 62—65. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Glykoselösungen entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis hervorgebracht, denn nach HOPPE (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig Brenzkatechin, Ameisensäure u. a., beim Erhitzen von 500 g Glykose mit ½ l Natronlauge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. Beim 24stündigen Stehen eines Gemisches von 20 g Glykose, 200 ccm H_2O und 40 g KOH bei 35—40° geht die Hälfte der Glykose in Milchsäure über, die andere Hälfte in eine nicht flüchtige, in Aether unlösliche Säure, die sich in Alkohol löst und ein amorphes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Baryumsalz liefert (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 498). Dem Kali analog wirken Natron, Tetramethyliumhydrat und Neurin, aber nicht NH_3 und auch nicht Alkalicarbonate. Beim Eintragen von KOH in geschmolzene Glykose entsteht Acetol $CH_3.CO.CH_2(OH)$. Glykose verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit Anilin. Giebt mit p-Diazobenzolsulfonsäure die Aldehydreaktion, nicht aber die Reaktion mit Fuchsin und schwefliger Säure. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung versetzt. Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glykose in CO_2 und Alkohol. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bernsteinsäure und Glycerin (PASTEUR, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse und einer Base (Kreide, Zinkweifs, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, unterliegt Glykose der Milchsäuregährung, die schliefslich in Buttersäuregährung übergeht. In Gegenwart von Kreide und Hefewasser bewirkt der Pilz Mycoderma aceti die Bildung von Glykonsäure.

Nachweis und Bestimmung der Glykose. 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasserfreier Glykose reducirt, in 1 procentiger Lösung, 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 5,055 Mol. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, muss stets möglichst die gleiche Koncentration eingehalten

werden. Die Lösung der Glykose sei eine einprocentige. (FAULENBACH [*H.* 7, 515] empfiehlt eine Glykoselösung von 0,1—0,2 %). In einer Schale mischt man gleiche Volume Kupfervitriollösung (= 35,244 g Kupfer in 2 l) und frisch bereitete, alkalische Seignettesalzlösung (173 g Salz, 400 ccm Wasser, 100 ccm Natronlauge, enthaltend 516 g NaOH im Liter) erhitzt zum Kochen, giefst 50 ccm Glykoselösung hinzu, kocht zwei Minuten lang und filtrirt durch ein grofses Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren Grenzen, wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultirt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 254). H. SCHIFF (*A.* 112, 369) empfiehlt, die Lösungen von Kupfervitriol und Seignettesalz heifs zu vermischen und das ausgefällte Kupfertartrat mit kaltem Wasser zu waschen und dann bei 100° zu trocknen. Durch Auflösen von jedesmal x g dieses Salzes in $34^1/_7 . x$ ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,006) erhält man eine Lösung, von der 1 ccm = 5 mg Glykose ist. Nach ALLIHN (*J. pr.* [2] 22, 55; *Fr.* 22, 451) bereitet man eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm und eine Weinsäurelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser bis zu 500 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Seignettesalzlösung werden gemischt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens einprocentigen) Zuckerlösung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, glüht es im Wasserstoffstrome und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge x mg, so ist das Gewicht der Glykose $Y = -2{,}5647 + 2{,}0522x - 0{,}000\,7576x^2$. Tabellen zur Ermittelung des Glykosegehaltes aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfers: *Fr.* 22, 449.

Verhalten von Glykose gegen Kupfertartrat + Natron: DEGENER, *Fr.* 22, 444.

2. Mit Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung (KNAPP'sche Lösung) wird beim Kochen mit Glykose zu metallischem Quecksilber reducirt. 1 Thl. wasserfreie Glykose reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (KNAPP, *A.* 154, 252). Statt Cyanquecksilber wendet man besser Jodquecksilber an. 18 g Jodquecksilber HgJ_2 werden in 25 g Jodkalium und Wasser gelöst, 80 g Aetzkali hinzugegeben und mit Wasser auf 1 l verdünnt. 40 ccm dieser (SACHSSE'schen) Lösung (= 0,1342 g Glykose; SACHSSE, *J.* 1877, 1087) erhitzt man in einer Schale zum Kochen und lässt aus einer Bürette die Glykoselösung zutropfen, bis alles Quecksilber reducirt ist. Um dies zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung zu einer Lösung von $SnCl_2$ in Natronlauge. So lange noch gelöstes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (SACHSSE, *Fr.* 16, 121). Um genaue Resultate zu erhalten, verdünnt man die Cyanquecksilberlösung soweit, dass 100 ccm derselben 50 mg Glykose entsprechen, und giefst die Glykoselösung, welche 0,1—1 % Glykose enthalten darf, allmählich in die Cyanquecksilberlösung (WORM MÜLLER, OTTO, *J. pr.* [2] 26, 85, 95). SOXHLET (*J. pr.* [2] 21, 300) ermittelte die Bedingungen, unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. HAGEN (*Fr.* 17, 381) empfiehlt eine, mit NaCl versetzte, Lösung von Quecksilberoxydacetat mit Glykose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. Glykose reduciren 9 Mol. Quecksilberoxyd, oder 1 g Glykose reducirt 5,4 g HgO und liefert 5,88 g Hg_2Cl_2. Zur Bestimmung von Glykose in rohem Stärkezucker und im Wein ist diese Methode ungeeignet, weil jene Stoffe Beimengungen enthalten, welche auch reducirend wirken. In solchen Fällen kann nur FEHLING'sche Lösung angewendet werden (HAAS, *Fr.* 22, 220).

3. Mit Wismuthoxyd. Kocht man Glykose mit Sodalösung und setzt etwas basisches Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth (BÖTTGER, *J.* 1857, 609). Da Harnsäure und Kreatinin die Wismuthlösung nicht reduciren, wohl aber eine alkalische Kupferlösung, so ist die BÖTTGER'sche Reaktion besonders geeignet zum Nachweise von Glykose im Harn. Nur hat man die Gegenwart von Albuminaten u. a. Körpern zu berücksichtigen, welche beim Kochen mit Wismuthlösung einen schwarzen Niederschlag von Schwefelwismuth erzeugen können. Man bereitet sich daher eine Lösung von frisch gefälltem basischem Wismuthnitrat in heifser Jodkaliumlösung, unter Zusatz von etwas Salzsäure. Der zu untersuchende Harn wird mit Salzsäure angesäuert und mit überschüssiger Wismuthlösung versetzt, wodurch alle Albuminate ausgefällt werden. Man filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und erhitzt zum Kochen, ohne das gefällte Wismuthoxyd abzufiltriren (BRUECKE, *Fr.* 15, 101). Verfahren von MASHKE, *Fr.* 16, 425; NYLANDER, *Fr.* 23, 440; vgl. FRANCQUI, VYVERE, *Fr.* 5, 263.

4. Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glykoselösung auf 90°, giebt ein paar Tropfen Pikrinsäurelösung (1 : 250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Lävulose und Milchzucker geben die gleiche Reaktion, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

5. Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird beim Kochen

mit Glykose entfärbt (MULDER). Die Reaktion ist weniger empfindlich, als jene mit FEHLING'scher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

6. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbte) Lösung von rothem Blutlaugensalz wird beim Kochen mit Glykose entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (GENTELE, *J.* 1859, 698; STAHLSCHMIDT, *B.* 1, 141).

7. Eine wässerige Glykoselösung scheidet, beim Erwärmen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin, das in Wasser fast unlösliche Phenylglykosazon aus. Die Reaktion ist empfindlich, aber nicht besonders charakteristisch, weil derselbe Körper auch bei Anwendung von Lävulose, und, obwohl viel langsamer, auch mit Rohrzucker erhalten wird (E. FISCHER, *B.* 17, 580; vgl. übrigens JAKSCH, *Fr.* 24, 478; GROCCO, *Fr.* 24, 478).

8. Eine alkalische Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure wird durch Glykose ebenso roth gefärbt wie durch Aldehyde (s. S. 745) (PENZOLDT, E. FISCHER, *B.* 17, 657). Absorptionsspektrum dieser rothen Lösung: PETRI, *H.* 8, 293.

9. Nachweis von Glykose mit Bleizucker und NH_3: RUBNER, *Fr.* 24, 477, 603.

Gehalt der Früchte an Glykose. In den nachfolgenden Tabellen ist die Gesammtmenge des (Kupferoxyd reducirenden) Zuckers angegeben. Dieselbe drückt daher den Gehalt der Früchte an Invertzucker (Glykose und Lävulose) aus.

1. FRESENIUS, *A.* 101, 219. Die freie Säure ist als Aepfelsäure berechnet.

2. BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233. Die freie Säure wurde durch Titriren mit Baryt bestimmt und auf eine Säure mit dem Aequivalentgewicht 70 (d. h. Citronensäure, $C_6H_8O_7.H_2O = 3 \times 70$) berechnet. Es sättigen gleiche Mengen Basen: 70 Thle. krystallisirte Citronensäure, 67 Thle. Aepfelsäure und 75 Thle. Weinsäure.

Gehalt des getrockneten Obstes an Zucker, Wasser und Säure: SESTINI, *J.* 1867, 764.

100 Thle. Früchte enthalten:

	Invertzucker		Rohrzucker	Säure	
	FRESENIUS	BUIGNET	BUIGNET	FRESENIUS	BUIGNET
Pfirsiche	1,57	1,07	0,92	0,67	0,783 %
Aprikosen	1,80	2,74	6,04	1,09	1,864
Pflaumen	2,12	—	—	1,30	—
Reineclauden	3,12	4,33	1,23	0,91	1,208
Mirabellen	3,58	3,43	5,24	0,58	1,288
Himbeeren	4,00	5,22	2,01	1,48	1,380
Brombeeren	4,44	—	—	1,19	—
Erdbeeren	5,73	5,86	0	1,31	0,750
Heidelbeeren	5,78	—	—	1,34	—
Johannisbeeren (weifs und roth)	6,10	6,40	0	2,04	1,574
Zwetschen	6,26	—	—	0,89	—
Stachelbeeren	7,15	—	—	1,45	—
Rothbirnen	7,45	7,16	0,68	0,07	0,287
Aepfel (Reinette)	8,37	5,82	0,43	0,75	0,253
Sauerkirschen	8,77	—	—	1,28	—
Maulbeeren	9,19	—	—	1,86	—
Süfskirschen	10,79	8,25	0	0,62	0,608
Trauben (Rheingau)	14,93	—	—	0,74	—
„ (v. Fontainebleau)	—	9,42	0	—	0,558
„ (Gewächshaus)	—	17,26	—	—	0,345
Ananas	—	1,98	11,33	—	0,547
Citronen	—	1,06	0,41	—	4,706
Orangen	—	4,36	4,22	—	0,448.

Bestimmungen von Zucker und Säure in 43 verschiedenen Aepfelsorten: TRUELLE, *Bl.* 27, 401.

Anwendung der Glykose. Hauptsächlich zur Weinbereitung. — Gallisiren. Ein saurer Traubenmost wird durch Verdünnen mit Wasser auf den normalen Säuregehalt gebracht und dann Glykose zugegeben. — Petiotisiren. Die Trester werden mit Glykoselösung übergossen und der Gährung überlassen. — Als Ersatz von Malz in der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, als Ersatz von Honig in der Zuckerbäckerei, zur Fabrikation von Zuckercouleur (Braunfärben des Cognacs, Rums, der Liqueure, Essigsäure u. s. w.).

Verbindungen der Glykose. Natriumglykosat $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Glykose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 1871). — Aeufserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter 100° 2 Mol. Wasser und hinterlässt braunes, amorphes $C_6H_7O_4.Na$. — $2C_6H_{12}O_6 + NaCl + H_2O$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glykose (CALLOUD; BRUNNER, *A.* 14. 316; 31, 195; ERDMANN, LEHMANN, *A.* 28, 334; PELIGOT, *A.* 30, 72). Beim Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grofsen Krystallen des rhombischen (PASTEUR, *J.* 1850, 534; *J.* 1856, 641), des hexagonalen Systems (KOBELL, *J. pr.* 28, 489; *J.* 1856, 642; SCHABUS, *J.* 1854, 620). Spec. Gew. = 1,56—1,58 (HUNT, *J.* 1855, 672), = 1,55—1,59 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17). 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 20°; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, *J.* 1862, 472). — $C_6H_{12}O_6 + NaCl + {}^1/_2 H_2O$. Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten, diabetischen Harns erhielt STÄDELER (*J.* 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die Verbindung aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung $C_6H_{12}O_6.2NaCl$ zu existiren. — $2C_6H_{12}O_6.NaBr$. Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, *A.* 129, 286). — $C_6H_{12}O_6.NaBr$. *Bildung.* Beim Zersetzen von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 10, 872). — Blätterige Krystalle. — $C_6H_{12}O_6.CaO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glykose mit Alkohol (SOUBEIRAN, *Gm.* 7, 761). Man versetzt 500 g einer Invertzuckerlösung (spec. Gew. = 1,035) bei 20—25° mit 12 bis 15 g gelöschtem Kalk, filtrirt rasch und kühlt das Filtrat auf 0° ab (PELIGOT, *J.* 1880, 1018). Formel: $C_6H_{12}O_6.Ca(OH)_2 + H_2O$ (P.). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,73 Thle. (P.). — $4C_6H_{12}O_6.3BaO$. *Darstellung.* Wie die Kalkverbindung (PELIGOT, *A.* 30, 73; SOUBEIRAN). — $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$. In Wasser leicht lösliches Pulver (MAYER, *A.* 83, 138). — $C_6H_8O_6.Pb_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Glykose mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist $(C_6H_{11}O_6)_2Pb.2PbO$ zusammengesetzt (PELIGOT, *A.* 30, 73; STEIN, *A.* 30, 84). — $C_6H_{12}O_6.5CuO$. Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glykose, 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und alle Glykose der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet beim Erwärmen alles Kupfer als Cu_2O aus (SALKOWSKI, *Fr.* 12, 98). — $C_6H_{12}O_6.4CuO$ (SALKOWSKI, *H.* 3, 79). — $C_6H_6Cu_3O_6 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 2 Thle. Glykose und 6 Thle. Aetzkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, so lange der Niederschlag sich löst, filtrirt und fällt das Filtrat mit 200 g starken Alkohols (FILETI, *B.* 8, 441). — Blaue Flocken, löslich in Wasser und Alkalien.

Glykose und Ammoniak. 1. **α-Glykosin** $C_6H_8N_2$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Glykosin, bei 30—40 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von 3 Thln. Glykose mit 5 Thln. wässerigem Ammoniak (von 25 %) (TANRET, *Bl.* 44, 103). Man schüttelt den gebildeten Syrup mit $CHCl_3$ und dann das Chloroform mit Schwefelsäure (von 10 %), bis die wässerige Schicht, nach dem Schütteln mit dem Chloroform, kräftig sauer reagirt. Man verdunstet nun die Chloroformlösung im Wasserbade und fraktionnirt den Rückstand. — Flüssig. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,038 bei 0°. Dampfdichte = 3,8 (ber. = 3,9). Schwache Base; wird der sauren Lösung durch $CHCl_3$ entzogen. — $C_6H_8N_2.HCl$. Sehr zerfliefsliche Krystalle, — $C_6H_8N_2.AuCl_3$. Kanariengelber Niederschlag.

Jodäthylat $C_6H_8N_2.C_2H_5J$. Perlmutterglänzende Krystalle (TANRET).

2. **β-Glykosin** $C_7H_{10}N_2$. *Bildung.* Siehe α-Glykosin (TANRET, *Bl.* 44, 104). Flüssig. Siedep.: 160°; spec. Gew. = 1,012 bei 0°. Verhält sich wie α-Glykosin.

Nitroglykose. *Bildung.* Beim Behandeln von Glykose mit Salpeterschwefelsäure (LEA, *Z.* 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aetheralkohol.

Glykoseschwefelsäure $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in $1^1/_2$ Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig, zerfällt beim Erwärmen leicht in Glykose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. — $(C_6H_{12}O_6)_4.SO_3.4PbO$ (?). *Bildung.* Beim Fällen der Lösung eines löslichen Salzes mit Bleiessig.

Glykosetrischwefelsäure $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9O_3(HSO_4)_3$. *Bildung.* Bei 24 stündigem Stehen einer wässerigen Lösung von Glykosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 26). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. Sie werden von Chamäleonlösung nur langsam oxydirt.

$Ba_3(C_6H_9S_3O_{15})_2 + 2H_2O$.

Glykosetetraschwefelsäure $C_6H_{12}S_4O_{18} = C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$ scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glykose, Dextrin, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in Schwefelsäurechlorid $OH.SO_2Cl$ aus (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 18). Entsteht auch bei der Einwirkung von $ClSO_3H$ auf

Gallisin (?) (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2457). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark rechtsdrehend, sehr zerfliefslich und löst sich unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von HCl und H_2SO_4 in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glykose regenerirt. Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr unbeständige Glykosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äufserst leicht löslich und in Alkohol unlöslich sind.

Glykosephosphorsäure $C_6H_{12}O_6.HPO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $POCl_3$ auf Helicin (AMATO, *B.* 4, 413). — $Na_2.C_6H_{11}PO_9$. Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb_2.C_6H_9PO_9$. — $PbO(C_6H_{11}PO_8)_2$.

Glykosediacetat $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykose mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt (siehe Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_9(C_2H_3O)_3O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Glykose mit 2½ Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das Produkt wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Hierbei löst sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 160° eine feste, amorphe Masse von Oktacetyldiglykose $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ (s. unten).

Hexacetat $C_{18}H_{22}O_{11} = C_6H_4(C_2H_3O)_6O_5$. [Ist wohl eher als Pentacetat $C_6H_7(C_2H_3O)_5O_6$ zu betrachten.] *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen von Rohrzucker oder entwässerter Glykose mit Eisessig auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98).

Flüssig; löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aeufserst bitter schmeckend. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure oder mit alkoholischer Salzsäure, in Essigsäure und Glykose.

Acetochlorhydrose $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von (1 Mol.) wasserfreier, fein gepulverter Glykose mit (5 Mol.) Acetylchlorid. Das Produkt wird in $CHCl_3$ aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, *Z.* 1870, 250). Bei Anwendung von 10 g Glykose ist eine 48stündige Einwirkung erforderlich (MICHAEL, *Am.* 1, 306). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Bitter schmeckend. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in CS_2, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Destillirt im Vakuum theilweise unzersetzt. Rechtsdrehend. Giebt an alkoholische Silberlösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser, Glykose. Liefert mit Kaliumsalicylaldehyd Helicin. Verhalten gegen NH_3, Natriumalkoholat u. s. w.: MICHAEL, *Am.* 1, 311.

Acetonitrose $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acetochlorhydrose in 15—20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung, nach mehreren Stunden, mit Eiswasser (COLLEY, *J.* 1873, 833). — Schiefe Prismen oder grofse, rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Spec. Gew. = 1,3478 bei 18°. Schmelzp.: 145°. Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glykose oder Rohrzucker und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Distearat $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_2O_5$. *Bildung.* Aus wasserfreier Glykose und Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsartig. Löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Glykosediweinsäure $C_{14}H_{18}O_{15}$. *Bildung.* Aus Rohrzucker und Weinsäure (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 295). — $C_{14}H_{16}O_{15}.Ca + H_2O$.

Glykosetetraweinsäure $C_{22}H_{26}O_{25}$. *Vorkommen.* In den reifen Trauben (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *Darstellung.* Durch ein- bis zweitägiges Erhitzen gleicher Theile Glykose und Weinsäure auf 120°. — $C_{22}H_{22}O_{25}.Mg_2 + 2MgO + 5H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{22}O_{25}.Ca_2 + 2H_2O$ (bei 110°). — $C_{22}H_{24}O_{25}.Pb$ (bei 110°).

Glykosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glykose auf 170° (GÉLIS, *J.* 1860, 510). — Farblos. Kaum süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (*J.* 1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Glykose über.

Glykosandiäthyläther $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Aethylbromid und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103).

Flüssig, fast unlöslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Weingeist.

Diglykose $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lösung

von Glykose in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgase. Die Lösung wird erhitzt, im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, wiederholt in Alkohol (94 %) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit Aether gewaschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich in Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der sehr süfs schmeckt, CuO reducirt, aber nur sehr schwer gährt.

Oktacetyldiglykose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Aus Glykosetriacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). — Schmelzp.: 39—40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). Fast unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und bei 10° 0,946 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Diglykose. — Durch Erwärmen von Glykose mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1940):

Oktacetyldiglykose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, bei 100° schmolz, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Nach HERZFELD (*B.* 13, 266) schmilzt dieser Körper bei 134°.

Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$. *Bildung.* Beim Gähren des Traubenzuckers durch Hefe (C. SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1000). — *Darstellung.* Eine zwanzigprocentige, mit Hefe versetzte Traubenzuckerlösung bleibt fünf bis sechs Tage lang bei 18—20° stehen, dann verdampft man die filtrirte Lösung möglichst stark im Wasserbade und behandelt den syrupförmigen Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol, bis er erstarrt. Die feste Masse wird mit einem Gemisch aus gleichen Volumen absolutem Alkohol und Aether zerrieben, rasch abgesogen und durch Behandeln mit Thierkohle, in wässeriger Lösung, entfärbt. Die wässerige Lösung wird abermals verdampft und der Rückstand wieder durch absoluten Alkohol zum Erstarren gebracht.

Amorph. Aeufserst zerfliefslich. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen, $CHCl_3$ und absolutem Aether, äufserst schwer löslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in Holzgeist und Eisessig. Rechtsdrehend; enthält eine wässerige Gallisinlösung in 100 g Lösung q g Wasser, so ist $[\alpha]_D = 68,036 + 0,171\ 481 . q$ (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2464). Reagirt deutlich sauer. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. 11 Thle. Gallisin reduciren ebensoviel FEHLING'sche Lösung wie 5 Thle. Glykose. Geht beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Oxalsäure in Glykose über. Gährt nicht mit Hefe. Verliert schon unter 100° (1 Mol.) CO_2 und (4 Mol.) Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure (?). Mit $ClSO_3H$ entsteht Glykosetetraschwefelsäure (?). Beim Glühen mit Kalk werden Aceton, Essigsäure u. a. Produkte gebildet (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2461). Bleibt Gallisin längere Zeit mit Pankreas in Berührung, so wird Aethylalkohol gebildet.

Um Gallisin, neben Glykose, quantitativ zu bestimmen, löst man 20 g Substanz in Wasser, verdünnt die eine Hälfte der Lösung (= 10 g Substanz) auf 1 l Wasser und titrirt mit FEHLING'scher Lösung Gallisin und Glykose. Der andere Theil wird mit Hefe vergohren, auf $^1/_2$ l verdünnt und wieder mit FEHLING'scher Lösung titrirt (SCHMITT, ROSENHEK). — $K.C_{12}H_{23}O_{10}$. Hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_{22}O_{10} + 3H_2O$. Wird durch Fällen einer Gallisinlösung mit Barytwasser und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $Pb.C_{12}H_{22}O_{10} + PbO$. Wird durch Fällen einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischer Bleizuckerlösung und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser.

Hexacetylgallisin $C_{24}H_{36}O_{16} = C_{12}H_{18}O_{10}(C_2H_3O)_6$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Gallisin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 130—140°, übergiefst das Produkt mit Alkohol und verdunstet die filtrirte alkoholische Lösung (SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1008). — Glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

9. Inosit (Phaseomannit) $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Muskelfleische (SCHERER, *A.* 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, *A.* 81, 375), in der Lunge, den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* 99, 289). Im Ochsengehirn (10 g aus 50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, *A.* 103, 140. Vorkommen in Vögeln, Cephalopoden u. s. w.: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 343. Im Menschenharn bei Morbus Brightii (CLOËTTA) und im Harn Gesunder bei übermäfsiger Wasserzufuhr (KÜLZ, *Fr.* 16, 135). In den grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von Phaseolus vulgaris) (VOHL, *A.* 99, 125); in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten der Linse und Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den unreifen Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, *A.* 129, 222). In den Blättern

von Fraxinus excelsior (GINTL, *J.* 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit). Im Traubensafte (HILGER, *A.* 160, 334). Im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des Herbstes gesammelten Blättern (NEUBAUER, *Fr.* 12, 45). In den Walnussblättern (TANRET, VILLIERS, *A. ch.* [5] 23, 389). — *Darstellung.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlunge u. s. w. mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun den Inosit durch Bleiessig aus. Der Niederschlag wird unter Wasser mit H_2S zerlegt, die wässerige Lösung koncentrirt und mit Alkohol versetzt (CLOËTTA). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man neutralisirt den wässerigen Auszug mit Baryt, fällt mit Bleizucker und das Filtrat davon mit Bleiessig. — Die koncentrirte wässerige Lösung versetzt man mit einem Gemisch von 10 Thln. Alkohol und 1 Thle. Aether (HILGER).

Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1868, 800). Verwittert an der Luft. Spec. Gew. = 1,524 bei 15°; im wasserfreien Zustande = 1,752 (TANRET, VILLIERS). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei 150—160° (VOHL), bei 210° (SCHERER). Optisch-inaktiv. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von 24° (CLOËTTA). 100 Thle. der gesättigten wässerigen Lösung halten bei 19° 14,29 Thle. krystallisirten Inosit (spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (VOHL, *A.* 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässerigen Lösung bei 10,5° = 1,028; dieselbe hält 6,35 % wasserfreien Inosit (GINTL). 1 Thl. wasserhaltiger Inosit löst sich bei 12° in 10 Thln. Wasser (T., V.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süfs. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure; nach TANRET und VILLIERS entsteht bei dieser Reaktion keine Oxalsäure, sondern eine kräftige Säure, deren Salze gefärbt sind (Inositreaktion). Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milchsäure über (SCHERER; HILGER; VOHL, *B.* 9, 984). Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, der Formel $2C_6H_{12}O_6 . 5PbO$ (?) entspricht (CLOËTTA).

Reaktionen auf Inosit. Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockene, übergiefst den Rückstand mit NH_3 und etwas $CaCl_2$ und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockene. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (SCHERER, *A.* 81, 375). — Man verdunstet eine (wässerige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der LIEBIG'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der bei weiterem vorsichtigen Erwärmen roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (GALLOIS, *Fr.* 4, 264).

Trinitrat $C_6H_9N_3O_{12} = C_6H_9(NO_2)_3O_6$. *Bildung.* Siehe Darstellung des Hexanitrates. — Nadeln (VOHL).

Hexanitrat $C_6H_6N_6O_{18} = C_6H_6(NO_3)_6$. *Darstellung.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrates, während das Trinitrat gelöst bleibt (VOHL, *A.* 101, 55; *B.* 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Wird von Kalilauge schon in der Kälte, unter Ammoniakentwickelung zersetzt.

10. Lävulose (Fruchtzucker). *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in Früchten, stets neben Glykose und zuweilen neben Rohrzucker. Im Honig. — *Bildung.* Rohrzucker zerfällt bei Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in ein äquivalentes Gemisch von Glykose und Lävulose (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glykose und Lävulose entstehen. Der primitiv gebildete Rohrzucker würde beim Reifen der Glykose und Lävulose zerfallen (BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233). Allein in den Orangen (Früchte mit saurem Safte) nimmt die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (BERTHELOT, BUIGNET, *J.* 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker in den Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den Trauben, mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten Frucht, der Citrone, besteht $^1/_4$ des Gesammtzuckers aus Rohrzucker (BUIGNET). — Lävulose entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln

von Sinistrin $C_6H_{10}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure. Inulin $C_6H_{10}O_5$ wird von verdünnter Schwefelsäure vollständig in Lävulose übergeführt (DUBRUNFAUT. *J.* 1856, 673). — *Darstellung.* Zur Darstellung der Lävulose und Trennung von der Glykose benutzt man die Fähigkeit der Lävulose mit Kalk eine unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und setzt allmählich, unter Eiskühlung, 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag presst man ab und zerlegt ihn durch CO_2 (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (DUBRUNFAUT, *Bl.* 13, 359). — Darstellung nach GIRARD: *Bl.* 33, 154. — Der aus Rohrzucker bereitete Invertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange flüssig, am Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glykose, und zwar um so schneller, je intensiver das Licht ist (SCHEIBLER, *J.* 1863, 574). — Man erhitzt eine zehnprozentige, wässerige Inulinlösung 120 Stunden lang auf dem Wasserbade, dampft dann zum dicken Syrup ab, den man in Alkohol von 92 $^0/_0$ löst. Die alkoholische, durch Thierkohle entfärbte, Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen und in die Kälte gestellt (JUNGFLEISCH, LEFRANC, *J. Th.* 1881, 67).

Rationelle Formel der Lävulose. $CH_2(OH).CH(OH).CO(CH.OH)_2.CH_2(OH)$ (?) (ZINCKE, *A.* 216, 319); $CH_2(OH).\overbrace{CH(CH.OH)_2.C}^{O}(OH).CH_2(OH)$ (?) (TOLLENS, *B.* 16, 923).

Syrup erstarrt, im reinen Zustande, bei niederer Temperatur krystallinisch und scheidet sich auch aus einer heifsen, übersättigten Lösung in absolutem Alkohol in kugelförmig vereinigten Nadeln ab. Schmeckt ebenso süfs wie Rohrzucker. Schmelzp.: 95° (JUNGFLEISCH, LEFRANC). Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Wasser. Stark linksdrehend; das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur rasch ab (DUBRUNFAUT, *C. r.* 42, 901). In Alkohol leichter löslich als Glykose. Geht beim Erhitzen auf 170° in Lävulosan $C_6H_{10}O_5$ über. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Glykolsäure und inaktive Weinsäure (KILIANI, *B.* 14, 2530; vgl. HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). Verhält sich gegen $Cu(OH)_2$ wie Glykose, wird aber dabei viel rascher oxydirt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 665). Wird von Natriumamalgam in Mannit übergeführt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Lävulinsäure $C_5H_8O_3$ und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure $C_6H_{12}O_6$ gebildet. Durch Natron oder Baryt wird Milchsäure gebildet.

Indirekte Bestimmung der Lävulose und Glykose. Man bestimmt den Gesammtzuckergehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei 14°) ist das Drehungsvermögen der Glykose $= + 53{,}1°$ und jenes der Lävulose $= - 100°$ (NEUBAUER, *B.* 10, 827; Tabellen zur Berechnung: daselbst).

Verbindungen der Lävulose. $C_6H_{11}O_6.Na$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lävuloselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Zerfliefslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. — $CaO.C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$. Man schüttelt 12—15 g gepulverten Kalkhydrats mit $^1/_2$ l einer Lösung von Invertzucker (spec. Gew. = 1,035) bei 20—25°. Man filtrirt rasch in einen durch Eis gekühlten Kolben (PÉLIGOT, *Bl.* 36, 224). — Krystalle. Verliert im Vakuum erst $1H_2O$ und dann noch 1 Mol. Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,73 Thle.; diese Lösung ist sehr unbeständig. — $C_6H_{12}O_6.3CaO$ (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). Nadelförmige Prismen. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heifses Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745).

Lävulosan $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykose, bei raschem Erhitzen von Rohrzucker auf 160° (GÉLIS, *J.* 1859, 547). $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5$. Löst man das geschmolzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glykose in Gährung versetzt, und das Lävulosan bleibt unverändert zurück. — Syrup, schwach rechtsdrehend. Geht beim Kochen mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Lävulose über.

Lävulosetetraschwefelsäure $C_6H_8O_2(HSO_4)_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Inulin in Schwefelsäurechlorid SO_3HCl (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in H_2SO_4 und Lävulose.

11. Mannitose. *Bildung.* Entsteht, neben Mannitsäure und einer nicht gährungsfähigen Zuckerart (Mannitan oder polymeres Trioxymethylen), bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr. Aus dem Produkt entfernt man durch Bleiessig die Mannitsäure und erhält dann ein Gemenge von Mannitose und Mannitan (?) (GORUP, *A.* 118, 273; DAFERT, *B.* 17, 228).

Syrup. Optisch-inaktiv. Verbindet sich nicht mit Kochsalz. Verhält sich gegen Alkalien, FEHLING'sche Lösung und Hefe wie Glykose. — $2C_6H_{12}O_6.KHO$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Mannitoselösung mit alkoholischem Kali.

Bei vorsichtiger Behandlung von Mannit mit Salpetersäure bei niederer Temperatur

entsteht ebenfalls ein gährungsfähiger Zucker (Mannitose?) (GORUP). Bei der Gährung von Mannit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt BERTHELOT (*J.* 1856, 665) gährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Mannitose?).

12. Phenose. *Bildung.* Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3 = C_6H_9Cl_3O_3$ (s. u.), das beim Behandeln mit Soda in Kochsalz und Phenose zerfällt (CARIUS, *A.* 136, 323). $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_{12}O_6 + 3HCl$. Bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4 versetzt ist (RENARD, *J.* 1881, 353). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$ in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine einprocentige Lösung entsteht, setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockene. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockene und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man zunächst das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

Amorph. Zerfliefst an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Zersetzt sich schon etwas über 100°. Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt und in Huminkörper umgewandelt. Löst Metalloxyde. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Hexyljodid $C_6H_{13}J$. Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Aetzkali. Löst Kalk- und Barythydrat. Giebt beim Fällen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen flockigen Niederschlag $C_6H_6Pb_3O_6$ (bei 60°). Verbindet sich mit NaCl (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf 100°, so geht sie in eine amorphe, zerfliefsliche Säure $C_6H_{12}O_6$ (?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalisalze geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Trichlorhydrin $C_6H_9Cl_3O_3$. *Darstellung.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g HgO und 1 l Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu lässt zwei Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch H_2S aus. Die wässerige Flüssigkeit sättigt man mit NaCl und schüttelt hierauf mit Aether aus (CARIUS, *A.* 136, 324).

Sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 10°. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämmtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung, mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hexyljodid.

13. Phlorose $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Zerlegung von Phloridzin mit verdünnter Schwefelsäure (HESSE, *A.* 176, 114; 192, 173). Wurde früher für Glykose gehalten (STAS, *A.* 30, 200). — Krystallisirt und verhält sich im Allgemeinen ganz wie Glykose, zeigt nur ein geringeres ($^5/_6$) Drehungsvermögen, und gelingt es nicht, ein krystallisirtes Anhydrid darzustellen.

Der bei der Spaltung von „Glykosiden" erhaltene Zucker wurde meist mit Glykose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber blos isomere Modifikationen erhalten worden zu sein. So ist die Glykose aus Aesculin $C_6H_{12}O_6 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°) zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Aus Robinin erhielten ZWENGER und DRONKE (*A. Spl.* 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO reducirenden Zucker $C_6H_{12}O_6$. — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145).

14. Scyllit. *Vorkommen.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais, aufserdem in der Leber u. s. w. dieser Thiere (STAEDELER, FRERICHS, *J.* 1858, 550). — *Darstellung.* Wie bei Inosit. — Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süfslich. Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt. In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt nicht die Inositreaktion mit HNO_3, NH_3 und $CaCl_2$.

15. Sorbin. *Bildung.* Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (Sorbus aucuparia) (PELOUZE, *A.* 83, 47). Ist im Safte reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL, *J.* 1854, 664). Wird die im Safte enthaltene Aepfelsäure vor der Gährung entfernt, so erhält man

nachher kein Sorbin (DELFFS, *J.* 1871, 799). DELFFS betrachtet daher Aepfelsäure als die Muttersubstanz des Sorbins. Nun ist aber im Vogelbeersafte eine andere Zuckerart aufgefunden worden, der Sorbit $C_6H_{14}O_6$, der sich vom Sorbin um zwei Atome Wasserstoff unterscheidet, also ebenso wie der Mannit von der Glykose. Vielleicht ist daher Sorbit die Stammsubstanz des Sorbins. — *Darstellung.* Der im September gesammelte Vogelbeerensaft bleibt 13—14 Monate hindurch in Schüsseln sich selbst überlassen. Dann filtrirt man und verdunstet das Filtrat bis zum dicken Syrup (PELOUZE).

Rhombische Krystalle. Schmeckt so süfs wie Rohrzucker. Spec. Gew. = 1,654 bei 15°. Löslich in ½ Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Linksdrehend. Gährt nicht mit Hefe. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2{:}CO_2$, Ameisensäure und Glycerinsäure (?) (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 213). Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350). Von Salpetersäure wird Sorbin zu Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) oxydirt. Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. Wird von Bleiessig nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak.

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother Rückstand von **Sorbinsäure** $C_{32}H_{36}O_{15}$ (?). Diese Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge z. B. $C_{32}H_{36}O_{15}.3PbO$.

B. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Die Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ unterscheiden sich von den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ durch ein halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasseraufnahme, in 2 Mol. der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$. Wie es scheint, liefern hierbei alle Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ wenigstens 1 Mol. Glykose. Eine Synthese der Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ aus den Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ ist bis jetzt nur beim Milchzucker gelungen.

			Zerfällt beim Behandeln mit H_2SO_4 in
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd	gähren nicht mit Hefe	Glykose u. Lävulose.
Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			blos Glykose (?)
Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$			blos Glykose (?)
Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$	werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd	gähren mit Hefe,	Glykose und Eucalyn.
Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			Glykose.
Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$		gährt nicht mit Hefe	Glykose u. Galaktose.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milchzucker und Melitose Schleimsäure.

Mit den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ isomer sind einige Gummiarten (Arabinsäure, Triticin, Hydrocellulose, Diglykose).

1. Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* Im Dünndarminhalte (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 61). — *Bildung.* Bei der Einwirkung von Malz auf Stärke, neben Dextrin (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 793; SULLIVAN, *J.* 1872, 771; SCHULZE, *B.* 7, 1047). Entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (DUBRUNFAUT; MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 182). Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase auf Glykogen (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413) und eins von den Dextrinen, welche beim Behandeln von Stärke mit Diastase oder Speichel entstehen (MERING, *H.* 5, 197). Bei Temperaturen unter 63° erhält man aus Stärke (mit Malz) auf 2 Thle. Maltose etwa 1 Thl. Dextrin.

$$\underset{\text{Stärke.}}{3C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Maltose.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Bei 64° bis 68—70° entsteht 1 Thl. Maltose auf 2 Thle. Dextrin: $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. Oberhalb 68—70° entstehen etwa 17,4 Thle. Maltose auf 82,6 Thle. Dextrin (SULLIVAN, *B.* 9, 949). Nach BROWN, HERON (*A.* 199, 221) rühren

diese Verschiedenheiten ausschliefslich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter 60° findet (nach BR., H.) stets folgende Reaktion statt: $5C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ C_6H_{10}O_5$ (Dextrin). — *Darstellung.* 2 kg Stärke reibt man mit 9 l Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf 60—65° gesunken ist, den bei 40° bereiteten Aufguss von 120—140 g lufttrockenem Malz ein. Das Gemenge bleibt eine Stunde lang bei 60—65° stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heifs filtrirt und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol (90 %) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum dünnen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von 90 %) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, braunen Maltose versetzt. Nach drei bis fünf Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. Je 100 g trocken gepresster Maltose werden in 30 ccm heifsem Wasser gelöst und mit 260 ccm Alkohol (90 %) zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 ccm kochendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80procentigem Weingeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 276). Verarbeitung der Maltosemutterlauge: HERZFELD, *A.* 220, 211. Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heifsem Alkohol (von 80—85 %) einige Zeit kalt, im verschlossenen Gefäfse, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird (HERZFELD, *B.* 12, 2120).

Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Maltose ist äufserst hygroskopisch. In Alkohol schwerer löslich als Glykose (SULLIVAN, *J.* 1874, 884). Specifisches Gewicht der wässerigen Maltoselösungen bei 17,5° (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 107). a = Anzahl Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung:

a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.
1	1,00393	15	1,05827	30	1,1155
5	1,01953	20	1,0774	35	1,1344
10	1,03900	25	1,0965	40	1,1532

Spec. Gew. einer wässerigen Lösung 5,0655 g wasserfreier Maltose in 100 ccm enthaltend = 1,01992 bei 15,5° (BROWN, HERON, *A.* 199, 201).

Rechtsdrehend; in einer Lösung, die P Gewichtsprocente wasserfreier Maltose enthält, ist bei T°: $[\alpha]_D = 140{,}375 - 0{,}01837.P - 0{,}095.T$ (MEISSL, *J. pr.* [2] 25, 120). Die Koncentration d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung erhält man durch Multiplikation der unter Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsröhre bei 17,5° abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 (MEISSL). Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa 15—20° schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat oder zum Kochen erhitzt wurde (MEISSL). Eine ½—1procentige Maltolösung reducirt aus verdünnter und selbst überschüssiger FEHLING'scher Lösung, bei vier Minuten langem Kochen, konstant 6,08 Mol. Kupferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4—6,5 Mol.) reducirt, und zwar um so mehr, je gröfser der Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung war (SOXHLET). Beim Kochen von Maltose mit FEHLING'scher Lösung wird Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ gebildet (?) (HERZFELD, *A.* 220, 220). Liefert bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$ dieselben Produkte wie Glykose, offenbar weil zunächst Umwandlung der Maltose in Glykose erfolgt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 212). Reducirt nicht eine schwache essigsaure Lösung von Kupferacetat (Unterschied von Glykose) (MUSCULUS, MERING). Liefert bei der Oxydation mit Chlor (und Ag_2O) weder Glykon- noch Glykolsäure (MEISSL). Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Zuckersäure und mit Chlor Glykonsäure (YOSHIDA, *Fr.* 22, 115). Beim Behandeln von Maltose mit Brom und dann mit Ag_2O entstehen Glykonsäure und Zuckersäure (HERZFELD, *A.* 220, 347). Wird durch Alkalien gebräunt; gährt mit Hefe. Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose über; diese Umwandlung erfolgt auch bei längerer Einwirkung von Diastase und Speichel auf Maltose, nicht aber bei der Fäulniss oder Gährung der Maltose (MERING, *H.* 5, 196). Die Umwandlung der Maltose durch Säuren erfolgt viel langsamer als jene des Rohrzuckers. Sie gelingt am besten durch dreistündiges Erhitzen mit 3procentiger Schwefelsäure, doch geben dann 100 Thle. krystallisirte Maltose nur 98,6 Thle. wasserfreie Glykose, weil ein Theil der Glykose durch das Kochen mit der Säure zerstört wird (MEISSL).

In den Organismus eingeführte Maltose geht in den Harn als Glykose über (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 62). — Verhalten der Maltose gegen Fermente: BOURQUELOT, *J. Th.* 1883, 52.

Salze: HERZFELD, *A.* 220, 214. — $Na.C_{12}H_{21}O_{11} + H_2O$. — $Ca.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Man fällt ein äquivalentes Gemisch von

Maltose und Aetzkalk mit Alkohol. — Sr. $C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$. — Ba. $C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — Maltose verbindet sich nicht mit NaCl, KCl oder NaBr (H.).

Monoacetylmaltose $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *Bildung.* Aus Maltose und Eisessig (YOSHIDA, *J.* 1881, 984).

Oktacetylmaltose $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von Maltose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267; *A.* 220, 215). — Kleine, dünne Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150 bis 155°. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und $CHCl_3$, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. $[\alpha]_D = 81,18°$.

2. Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Manna von Briançon, die sich als Ausschwitzung auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (mélèze = Pinus larix L.) bildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 282). Neben Rohrzucker und einer syrupförmigen Zuckerart im Turanjbin, einem Exsudat von Alhagi Maurorum, das in Persien als Abführungsmittel und selbst als Nahrungsmittel benutzt wird (VILLIERS, *Bl.* 27, 98). — *Darstellung.* Die Manna von Briançon wird mit Alkokol ausgekocht.

Monokline Krystalle (aus Alkohol von 60°) (V.) Verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Schmilzt gegen 140°. Etwa so süfs wie Glykose. Leicht löslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, wenig in kochendem. Bräunt sich nicht mit Alkalien, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe. Rechtsdrehend. Für die wasserfreie Substanz ist $[\alpha]_D = 88,51°$ (V.). Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose (?) über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

3. Milchzucker (Laktose) $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Milch der Säugethiere. Im Harne der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchstauung (HOFMEISTER, *H.* 1, 101). Nach BOUCHARDAT (*A. ch.* [4] 27, 84) in der reifen Frucht von Achras sapota (aus Kairo), neben Rohrzucker. — *Bildung.* Oktacetylmilchzucker (s. d.) entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Glykose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid. — *Darstellung.* Wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Caseïn durch Lab gefällt und das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Man reinigt den ausgeschiedenen Milchzucker durch Umkrystallisiren aus Wasser, zuletzt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Der käufliche Milchzucker ist durch Krystallisation an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Bei raschem Einkochen einer wässerigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in kleinen Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerniedrigung lösen. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger Milchzucker aus. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 620). Beginnt bei 87° theilweise zu schmelzen, verliert bei 100° langsam das Krystallwasser und ist bei 110° wasserfrei. Bräunt sich bei 130° unter Zersetzung. Verliert bei 140—145° das Krystallwasser (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746); färbt sich bei 150—165° gelblich und geht bei 170—180° in Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$ über (LIEBEN, *J.* 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). Schwach süfs schmeckend. Spec. Gew. bei 3,9° = 1,534; kubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0,00911 (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59). Spec Gew. = 1,525 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Verbrennungswärme für 1 g wasserhaltigen Milchzuckers — 3,663 Cal. und für 1 g wasserfreien Milchzuckers = 3,877 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 288). Die bei 10° gesättigte, wässerige Lösung hält 14,55% Milchzucker und besitzt ein spec. Gew. = 1,055 (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether.

Spec. Gewicht der wässerigen Milchzuckerlösungen bei 20°/4° (SCHMÖGER, *B.* 13, 1925):

Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.
2,3554	1,0072	14,8548	1,0566	25,6825	1,1033
4,5820	1,0157	15,9500	1,0611	30,1814	1,1233
5,0949	1,0173	17,2680	1,0666	32,4619	1,1341
8,3068	1,0301	20,0506	1,0783	35,7690	1,1492
10,1650	1,0373	23,6354	1,0939	36,0776	1,1513
11,2220	1,0418				

Rechtsdrehend $[\alpha]_D = 52,5°$. Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs gering, steigt dann fortwährend und wird beim Erwärmen der Lösung auf 100° sofort konstant und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisirte Milchzucker zeigt beim Lösen in H_2O anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das

abnimmt und mit der Zeit konstant wird (E. ERDMANN, *B.* 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, *B.* 13, 1915; URECH, *B.* 15, 2132).

Michzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen Glykose und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105—110° (HOPPE, *J.* 1859, 629). Bei 170° entstehen CO_2 und Ameisensäure unter Abscheidung von Kohle (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4$; bei der darauf folgenden Behandlung des Produkts mit Silberoxyd wird Laktonsäure $C_6H_{10}O_6$ gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 122, 296). $C_{12}H_{22}O_{11}.Br_4 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$. Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure, CO_2, Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Mit Salpeterschwefelsäure enstehen Milchzuckertri- und -pentanitrat. Beim Kochen von Milchzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Galaktinsäure $C_{14}H_{10}O_9$, bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure $C_8H_8O_6$ (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 264). Liefert bei der Oxydation mit $Cu(OH)_2$ dieselben Produkte wie Galaktose (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 212). Milchzucker reducirt in der Wärme Silberlösungen. Mit Kaliumpermanganat und wenig Milchzucker tritt fast vollständige Oxydation zu CO_2 und Wasser ein. Vermindert man die Menge $KMnO_4$, so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren (vielleicht Galaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 283). Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge entstehen Milchzucker und Ameisensäure (HOPPE, *B.* 4, 346). Bei 4tägigem Stehen einer Lösung von (10 g) Milchzucker in (500 g) Kalilauge (von 5%) bei 35—40° wird Milchsäure gebildet (Rohrzucker, Mannit und Inosit bleiben unter diesen Verhältnissen unverändert) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 502). Bei mehrwöchentlichem Stehen mit Kalkhydrat entsteht Iso- und Metasaccharinsäure $C_6H_{12}O_6$. Schwefelsäurechlorid SO_3HCl erzeugt Arabinosetetraschwefelsäure und Glykosetetraschwefelsäurechlorid (S. 837).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchzucker entstehen Mannit, Dulcit, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 75 und 95). Milchzucker verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, *A.* 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. Milchzucker und Ammoniak: THÉNARD, *J.* 1861, 910 und 913. Mit Anilin liefert Milchzucker die Verbindungen $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$. Milchzucker zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose und Galaktose $C_6H_{12}O_6$. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glykose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98. Nur mit Essigsäureanhydrid können Milchzuckerderivate erhalten werden. Milchzucker schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker: Nachweis von Rohrzucker im Milchzucker) (LORIN, *Fr.* 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milchzucker nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, *Etudes sur la bière*, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milchzuckerlösung, erregt aber keine Gährung und keine Inversion. Auch der Pilz mucor racemosus bewirkt weder Gährung noch Inversion des Milchzuckers (FITZ, *B.* 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milchzucker leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, *B.* 11, 45); hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, *J.* 1859, 556; REICHARDT, *J.* 1874, 950). Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird, in der Kirgisensteppe, ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. Aus Kuhmilch bereitet man, in analoger Weise, Kephir. Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milchzuckers in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseïns in der Milch.

Reaktion auf Milchzucker mit Bleizucker und NH_3: RUBNER, *Fr.* 24, 477.

Bestimmung des Milchzuckers in der Milch. 1. *Mit Kupferoxyd.* 1 Mol. wasserfreier Milchzucker reducirt in $^1/_2$—$1^1/_2$ procentiger Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 Mol. Kupferoxyd. Die Koncentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 261). — 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und mit 6,5—7,5 cm Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatze der Kalilauge noch sauer reagiren und darf etwas

Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 ccm des Filtrates mit 500 cm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET; vgl. TOLLENS, RODEWALD, *B.* 11, 2076).

2. *Auf optischem Wege.* Man versetzt 60 ccm Milch (spec. Gew. = 1,030; beim spec. Gew. = 1,026 wendet man 60,5 ccm und beim spec. Gew. = 1,034 59,5 ccm an) mit 30 ccm Quecksilberjodidlösung (33,2 g KJ; 13,5 g $HgCl_2$; 640 ccm H_2O; 20 ccm koncentrirte Essigsäure), füllt bis zu 102,4 ccm auf, schüttelt gut um, filtrirt und beobachtet das Filtrat im Polarisationsapparat (WILEY, *Am.* 6, 301).

3. *Auf colorimetrischem Wege.* Man kocht die Milchzuckerlösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GSCHEIDLEN, *Fr.* 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von Milchzucker in Alkohol (98—99 %) mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 47). — Bräunliche, amorphe Masse. Sehr zerfliefslich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milchzucker werden durch Alkohol Verbindungen gefällt.

Milchzuckertrinitrat $C_{12}H_{19}N_3O_{17} = C_{12}H_{19}(NO_3)_3O_8$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. entwässerten und gepulverten Milchzucker in 5 Thle. durch Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, giebt dann das doppelte Volumen eiskalten Vitriolöls hinzu, hebt die nach einiger Zeit aufschwimmende Schicht ab und zerreibt sie im Mörser. Die Masse kommt dann wieder in das abgekühlte Säuregemisch, wird wieder zerrieben und diese Operationen noch zweimal wiederholt. Hierauf wäscht man das Produkt mit Wasser, presst ab, trocknet an der Luft und behandelt es mit kaltem Alkohol von 80 %, welcher das Trinitrat löst und das Pentanitrat hinterlässt. Die alkolische Lösung wird koncentrirt und dann mit Wasser gefällt (GE, *Ж.* 14, 257). — Gummiartig. Schmelzp.: 36,8°. Spec. Gew. = 1,479 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Salpeter- und Schwefelsäure ein bei 80—81° schmelzendes Pulver (Milchzuckertetranitrat?), das sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

Milchzuckerpentanitrat $C_{12}H_{17}N_5O_{21} = C_{12}H_{17}(NO_3)_5O_6$. *Darstellung.* Siehe das Trinitrat. Das im kalten Alkohol unlösliche Produkt wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt (GE). — Blättchen. Spec. Gew. = 1,6844 bei 0°. Fängt bei 83,6° an sich zu zersetzen, und schmilzt bei 139°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. 1 Thl. löst sich in 63,35 Thln. kaltem Alkohol und in 6,9 Thln. kochendem Alkohol. Explodirt durch den Schlag.

Tetracetylmilchzucker $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Siehe Oktacetylmilchzucker. — Körnig, zerfliefslich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

Oktacetylmilchzucker $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetracetylmilchzucker, beim Kochen von Milchzucker mit Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Wasser (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 208). Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Glykose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid (DEMOLE, *B.* 12, 1936). — *Darstellung.* Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266). — Rechtwinklige Täfelchen (aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. Wird bei 52° weich. Rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 31°$. Giebt beim Verseifen mit Alkohol und Baryt Milchzucker. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Milchzuckerweinsäure. Unter nicht genau festgestellten Umständen erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) 2 verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl nicht dem Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glykose oder Galaktose).

1. $C_{22}H_{36}O_{28}.Ca_3 + 4H_2O$ (bei 110°). — 2. $C_{17}H_{24}O_{19}.Ca + H_2O$ (bei 110°). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

4. Rohrzucker (Saccharose) $C_{12}H_{22}O_{11} = OH.CH_2.(CH.OH)_3.\overset{—O—}{CH.CH}.\overset{—O—}{CH.CH}$. C(OHCH₂.OH).CH(OH).CH₂.OH(?) *Vorkommen.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, nach JODIN, (*Bl.* 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chlorophyll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (Saccharum officinarum), welches 16—18 % Rohrzucker enthält (POPP, *Z.* 1870, 329). Die Zuckerhirse (Sorghum saccharatum) hält zur Zeit der Reife etwa 9 % Zucker (GOESSMANN, *A.* 104, 335). Nach LEPLAY und JACKSON (J. 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho") in der ersten Vegetationszeit nur Glykose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: Saguerus Rumphii BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 286; Arenpalme: Arenga saccharifera) enthalten so viel Rohrzucker, dass sich seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (Acer saccharinum) (BERTHELOT). Wurde von MARGGRAFF (in Berlin, 1747) in der Runkelrübe entdeckt.

Runkelrüben (Beta vulgaris) enthalten 7—11 %, zuweilen bis zu 14 % Rohrzucker. In der Mohrrübe (Daucus Carota) (SCHMIDT, *A.* 83, 326). Die Krappwurzel (Rubia tinctorum) hält etwa 14—15 % Zucker (STEIN, *J.* 1869, 798). Die Kaffeebohnen halten 6—7 % Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBELL, *J.* 1856, 814). In den Wallnüssen, Haselnüssen, süfsen und bittern Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, *J.* 1855, 530). In den Früchten des Johannisbrotbaumes (Ceratonia siliqua (BERTHELOT). Vorkommen in anderen Früchten: siehe Lävulose. In den Nektarien einiger Blüthen (eine einzige Blumenkrone von Cactus Ackermanni liefert 0,1 g Zucker) (BRACONNOT, *Berz. Jahresb.* 24, 454); in den Blüthen von Rhododendron ponticum (BRACONNOT; STHAMER, *J.* 1849, 464). Im Honig; die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen aber nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammensetzung zu. Der Honig, von ausschliefslich mit Glykose gefütterten Bienen, enthält nur Glykose (RÖDERS, *J.* 1863, 574). — *Darstellung.* Aus Runkelrüben. Der Rohrzucker war schon früher in Indien und China, in Europa erst seit Alexander dem Grofsen, bekannt. Die Alten benutzten Honig statt Zucker. Die Darstellung aus Runkelrübenzucker im Grofsen hat zuerst ACHARD ausgeführt. Die gewaschenen Rüben werden zerkleinert und dann durch Pressen oder Centrifugiren der Saft abgeschieden. Oder man unterwirft die Rüben einer Auslaugung durch Wasser (SCHÜTZENBACH's Macerationsverfahren). Am verbreitetsten ist das sogen. Diffusionsverfahren, nach welchem die durch besondere Maschinen in kleine Späne zerschnittenen Rüben mit heifsem Dünnsaft (schwache Zuckerlösung, von früheren Operationen herrührend) übergossen werden. Man laugt sie dann durch immer schwächere Zuckerlösung, zuletzt durch Wasser aus. Der koncentrirte Zuckersaft wird dann der Scheidung (Defäcation) unterworfen, d. h. mit Aetzkalk erhitzt, wodurch verschiedene Beimengungen gefällt werden. Dann sättigt man mit Kohlensäure (Saturation) und filtrirt den erhaltenen Dünnsaft durch Knochenkohle. Der Scheideschlamm wird in Filterpressen filtrirt und durch Dampf ausgewaschen. Der durch Knochenkohle filtrirte Dünnsaft wird nun unter vermindertem Druck eingekocht und dann abermals filtrirt. Zunächst im ROBERT'schen Apparat, aus welchem er als Dicksaft in die kugelförmige Vakuumpfanne tritt. Hier wird er bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und dann als Füllmasse in flache Kästen abgelassen. Es erfolgt eine Krystallisation (erstes Produkt), von der man die Mutterlauge abtropfen lässt. Man gewinnt so den Rohzucker, während die Mutterlauge bei weiterer Koncentration noch ein zweites, drittes und viertes Produkt liefert. Es bleibt schliefslich ein nicht mehr krystallisirbarer Syrup (Melasse) übrig, aus welchem man durch Gähren Alkohol gewinnt. Die Schlempe wird verdampft, der Rückstand geglüht und als Schlempekohle auf Potasche und Chlorkalium verarbeitet. Der Rohzucker wird raffinirt, d. h. man löst ihn in Wasser, klärt ihn durch Blut u. s. w., filtrirt über Kohle und verdampft die Lösung im Vakuum. Die eingedickte Lösung kommt dann in die Zuckerhutformen, wo der Zucker in den bekannten Formen erstarrt. Die eingeschlossene Mutterlauge wird abgesogen (im Nutschapparat), der Zuckerhut mit Wasser gewaschen („gedeckt"), getrocknet und endlich glatt geschliffen. Um den Zucker völlig zu bleichen, d. h. ihm den gelben Farbton zu nehmen, setzt man dem Zuckersyrup, vor dem Ablassen in die Hutformen, Ultramarin zu. Lässt man den Rohrzucker langsam an Schnüren krystallisiren, so erhält man den Kandis. Der durch Umkrystallisiren gereinigte Zucker heifst Raffinade, der in einer Operation gewonnene Zucker Melis. — Die Gewinnung von Zucker aus Zuckerrohr gleicht jener aus Rüben, nur ist die Arbeit einfacher, weil das Zuckerrohr reicher an Zucker ist und weniger Nebenbestandtheile enthält. Der Rohzucker heifst Moscovade, das gereinigte Produkt Cassonade. — In den Vereinigten Staaten und in Canada wird Zucker auch aus Ahornsaft gewonnen.

Darstellung im Kleinen. (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften.) Man löst Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ heifs ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit $Ca(OH)_2$, erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch CO_2 zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). Oder man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu. Man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER's *Elutionsverfahren*, WAGNER's *Jahresb.* 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei 3,9° (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei 15° (MAUMENÉ, *J.* 1874, 882); 1,5813 bei 17,5 (GERLACH, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1864, 408). Kubische Ausdehnung bei 0—100° = 0,01116 (JOULE, PLAYFAIR). Verbrennungswärme für 1 g = 3,866 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 288). Molekularbrechungsvermögen = 119,93 (berechnet = 119,4, für die Formel $O[CH(CHO)(CH.OH)_3.CH_2(OH)]_2$ = 120,6) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348, 356). Das Drehungsvermögen hängt von der Koncentration der

Lösungen ab. Enthalten 100 g einer wässerigen Lösung von 17,5° (die spec. Gew. und Volume auf Wasser von 17,5° bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

wenn p = 5—18 $[\alpha]_D$ = 66,7268 — 0,015 534. p — 0,000 052 396.p^2
p = 18—69 $[\alpha]_D$ = 66,3031 + 0,015 016. p — 0,000 3981.p^2
(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei 17,5° (alle Volumina auf Wasser von 17,5° bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

c<10,4 $[\alpha]_D$ = 66,639 — 0,020 8195. c + 0,000 346 03.c^2
c = 10,4—85,7 $[\alpha]_D$ = 66,453 — 0,001 236 21. c — 0,000 117 037.c^2
oder allgemein und abgekürzt $[\alpha]_D$ = 66,541 — 0,008 415 32.c.

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420; vgl. TH. THOMSEN, *B.* 14, 1651). Nach TOLLENS (*B.* 17, 1757) genügt die Formel $[\alpha]_D$ = 66,386 + 0,015 035.p — 0,000 3986 p^2 für jede beliebige Koncentration der wässerigen Rohrzuckerlösung. Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in koncentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). Einfluss von Natronlauge auf das Drehungsvermögen: TH. THOMSEN, *B.* 14, 1647. In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas gröſseres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,667°; in Weingeist und Wasser = 66,827°; in Aceton und Wasser = 67,396, in Holzgeist und Wasser = 68,628° (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

Löslichkeit des Rohrzuckers. 1 l der bei 15° gesättigten wässerigen Lösung hält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 198,6 g und bei 45° 245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei 12,5° 66,5 Thle. und bei 45° 71 Thle. Zucker (COURTONNE, *A. ch.* [5] 12, 569).

Es lösen 100 Thle. Wasser:

bei 0° — 180 Thle. Zucker
„ 5° — 186 „ „
„ 10° — 190 „ „
„ 15° — 195 „ „
„ 20° — 198 „ „
„ 25° — 205 „ „
„ 30° — 215 „ „
„ 35° — 221 „ „
„ 40° — 231 „ „
„ 45° — 242 „ „
„ 50° — 255 „ „
bei 55° — 268 Thle. Zucker
„ 60° — 285 „ „
„ 65° — 300 „ „
„ 70° — 316 „ „
„ 75° — 339 „ „
„ 80° — 362 „ „
„ 85° — 388 „ „
„ 90° — 415 „ „
„ 95° — 443 „ „
„ 100° — 471 „ „

(FLOURENS, *Muspratt's Chem.*, 3. Aufl., 7, 1549.)

Nach SCHEIBLER (*Zeitschr. des Ver. f. Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches*, 22, 246) löst Wasser

bei 0° 65 % Zucker,
„ 5° 65,2 „
„ 10° 65,6 „
„ 15° 66,1 „
bei 20° 67,0 % Zucker,
„ 25° 68,2 „
„ 30° 69,8 „
„ 35° 72,4 „
bei 40° 75,8 % Zucker,
„ 45° 79,2 „
„ 50° 82,7 „

Spec. Gew. der wässerigen Zuckerlösungen bei 17,5° (BRIX, *J.* 1854, 618).

% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.
1,80	1,0070	25,35	1,1077	47,73	1,2203	71,20	1,3585
5,39	1,0213	29,03	1,1205	51,55	1,2414	75,27	1,3846
9,00	1,0360	32,72	1,1429	55,47	1,2632	79,39	1,4118
14,42	1,0588	36,44	1,1613	59,29	1,2857	81,47	1,4267
18,05	1,0746	40,17	1,1815	63,22	1,3091	83,56	1,4400
21,69	1,0909	43,94	1,2000	67,19	1,3333	85,68	1,4545

Spec. Gew. der wässerigen Zuckerlösungen bei 17,5° (GERLACH, *Fr.* 8, 295).

% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.
5	1,019686	25	1,105995	45	1,205589	65	1,320046
10	1,040104	30	1,129586	50	1,232748	70	1,351168
15	1,061278	35	1,154032	55	1,260861	75	1,383342
20	1,083234	40	1,179358	60	1,289952		

oder allgemein bei einem Procentgehalt x ist das spec. Gew. $= 1 + 0{,}003\,865\,713\,27 \,.\, x + 0{,}0_4 141\,409\,190\,6 \,.\, x^2 + 0{,}0_7 328\,794\,657\,176 \,.\, x^3$ (GERLACH, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* 1864, 407).

Temperatur	% Zucker	Spec. Gew. d. Lösung bei 17,5°
0°	65,0	1,3198
14.	66,0	1,3258
40	75,8	1,3879

(SCHEIBLER, *B.* 6, 343).

Spec. Gew. von Rohrzuckerlösungen (gegen Wasser von 17,5°)
(GERLACH, *D.* 172, 38).

Temp.	15% Zucker	30% Zucker	45% Zucker	60% Zucker	75% Zucker
0°	1,0636	1,1337	1,2113	1,2972	1,3916
20°	1,0606	1,1288	1,2046	1,2889	1,3822
40°	1,0504	1,1212	1,1958	1,2794	1,3722
60°	1,0448	1,0881	1,1851	1,2683	1,3610
80°	1,0336	1,0768	1,1729	1,2562	1,3488
100°	1,0202	1,0634	1,1597	1,2427	1,3356.

Abweichende Zahlen für das spec. Gew. findet REINHARD (*Wagner's Jahresb. der chem Technol.* 1875, 800).

Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. $n_{(D)}$ bei 17,5°	Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. $n_{(D)}$ bei 17,5°
1	1,0040	1,3355	27	1,1153	1,3719
3	1,0120	1,3381	29	1,1247	1,3750
5	1,0200	1,3407	31	1,1343	1,3781
7	1,0281	1,3433	33	1,1440	1,3812
9	1,0363	1,3460	35	1,1540	1,3845
11	1,0446	1,3487	37	1,1641	1,3878
13	1,0530	1,3515	39	1,1743	1,3912
15	1,0614	1,3542	41	1,1846	1,3946
17	1,0700	1,3571	43	1,1951	1,3980
19	1,0788	1,3599	45	1,2057	1,4015
21	1,0877	1,3628	47	1,2165	1,4050
23	1,0967	1,3658	49	1,2274	1,4086
25	1,1059	1,3688	50	1,2329	1,4105

(STROHMER, *Fr.* 24, 113).

Spec. Gew. der wässerigen Zuckerlösungen bei 15°: BARBET, *Wagner's Jahresb. der chem. Technol.* 1878, 833. Auch von GRAHAM, HOFMANN und REDWOOD (*J.* 1852, 803) liegen Bestimmungen des spec. Gewichtes wässeriger Rohrzuckerlösungen vor.

Ausdehnung der wässerigen Zuckerlösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48.

Siedepunkte der wässerigen Zuckerlösungen (GERLACH, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* 1864, 406): für eine zehnprocentige Lösung: 100,4°; 20% — 100,6°; 30% — 101°; 40% — 101,5°; 50% — 102°; 60% — 103°; 70% — 106,5°. Nach FLOURENS (*C. r.* 83, 150) ist der Siedepunkt bei 67,25% — 105°; 79,5% — 110°; 85% — 115°; 88,5% — 120°; 91,2% — 125°; 92,25% — 130°.

Dampftension der wässerigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, *J.* 1858, 45.

Specifische Wärme der wässerigen Zuckerlösungen: MARIGNAC, *A. Spl.* 8, 355. Die specifische Wärme des krystallisirten Rohrzuckers ist = 0,300 und die des amorphen (geschmolzenen) = 0,342 (KOPP, *A. Spl.* 3, 123).

Löslichkeit des Zuckers in wässerigem Weingeist.

Volumprocente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker	Volumprocente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17,5°	100 ccm Lös. halten g Zucker
	0	1,2991	80,7		0	1,0500	32,9
10	14	1,3000	81,5	60	14	1,0582	33,9
	40	—	95,4		40	—	49,9
	0	1,2360	74,2		0	0,9721	18,2
20	14	1,2662	74,5	70	14	0,9746	18,8
	40	—	90,0		40	—	31,4
	0	1,2293	65,5		0	0,8931	6,4
30	14	1,2327	67,9	80	14	0,8953	6,6
	40	—	82,2		40	—	13,3
	0	1,1823	56,7		0	0,8369	0,7
40	14	1,1848	58,0	90	14	0,8376	0,9
	40	—	74,9		40	—	2,3
	0	1,1294	45,9		0	0,8062	0,1
50	14	1,1305	47,1	97,4	14	0,8082	0,4
	40	—	63,4		40	—	0,5

Diese Zahlen bedeuten also z. B., dass das spec. Gewicht einer bei 0° gesättigten Zuckerlösung in 10procentigem Alkohol = 1,2991 bei 17,5° beträgt und jenes der bei 14° gesättigten Lösung in Alkohol von derselben Stärke = 1,3000 bei 17,5° ist (SCHEIBLER, *B.* 5, 343).

Rohrzucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELIGOT, *A.* 30, 81). Wird der Zucker langsam auf 160° erhitzt, so schmilzt er unzersetzt und erstarrt zu einem amorphen Glase, das allmählich undurchsichtig und krystallinisch wird. Erhitzt man den Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der Wärme, so verwandelt er sich, ohne Gewichtsverlust, in ein Gemenge von Glykose und Lävulosan. Durch Hefe vergährt aus diesem Gemenge nur die Glykose; auch wird FEHLING'sche Lösung nur durch die darin vorhandene Glykose reducirt. Behandelt man das Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, *A. ch.* [3] 57, 234). Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210—220°, verliert der Rohrzucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei der trockenen Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Aldehyd, Aceton und brenzliche Produkte (VÖLCKEL, *A.* 85, 59; KAISER, *J.* 1862, 472). Daneben entweichen viel CO_2, CO und etwas CH_4 (VÖLCKEL, *A.* 86, 63). Bei der Destillation von Zucker mit Kalk werden Essigsäure, Aceton, Metaceton $C_6H_{10}O$ (FREMY, *Berz. Jahresb.* 16, 332; GOTTLIEB, *A.* 52, 127; SCHWARZ, *A.* 76, 292), Phoron $C_9H_{14}O$ (BENEDIKT, *A.* 162, 304), Aldehyd C_2H_4O eine Säure $C_6H_{10}O_5$ (PINNER, *B.* 16, 1730) u. s. w. gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und Butylen nachweisen (BERTHELOT, *J.* 1858, 220).

Völlig reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber Säuren u. a. Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, *J.* 1863, 766). Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlenstoff abgeschieden und CO_2 und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160° keine Zersetzung statt (LOEW, *Z.* 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wasser auf 280°, so erhält man, neben Kohle und viel CO_2, etwas Brenzkatechin $C_6H_6O_2$ (HOPPE, *B.* 4, 16).

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien und erzeugt CO_2 und Ameisensäure (GORUP, *A.* 110, 103; 125, 211). Bei Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpentinöl allmählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, *J.* 1859, 59). Rohrzucker entzündet sich beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *A.* 30, 88). Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen CO_2 und Ameisensäure (STÜRENBURG, *A.* 29, 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure (DÖBEREINER, *A.* 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann CO_2 (LIEBIG, PELOUZE,

A. 19, 282) und nach MAUMENÉ (*Bl.* 30, 99) noch andere Säuren (Glyoxylsäure?). Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Glykonsäure $C_6H_{12}O_7$. Beim Eintragen mit Brom in eine wässerige Rohrzuckerlösung und Entfernen des gebildeten Bromwasserstoffes durch Ag_2O entstehen Glykonsäure, Lävulose (?) und ein in Wasser lösliches, in Aetheralkohol unlösliches linksdrehendes Gummi, das durch verdünnte Schwefelsäure in Lävulose übergeht (GRIESSHAMMER, *J.* 1879, 852). Mit Jod und $KHCO_3$ entsteht Jodoform (MILLON, *J. pr.* 37, 53). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, Cassonsäure $C_5H_8O_7$, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) gebildet. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ (?) (SOBRERO, *A.* 64, 398; SCHÖNBEIN, *J.* 1847/48, 1146; REINSCH, *J.* 1849, 469; A. und W. KNOP, *J.* 1855, 657; ELLIOT, *Am. Soc.* 4, 147).

Ammoniak verbindet sich bei 100—150° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 910; LABORDE, *J.* 1874, 883), bei 180° (THÉNARD, *J.* 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte. Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, *J.* 1861, 913; SCHOONBRODT, *J.* 1861, 721). Rohrzucker und $(NH_4)HS$: THÉNARD, *J.* 1863, 761. — Rohrzucker verbindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. Er bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; beim Kochen mit starker Natronlauge entstehen Ameisensäure und Milchsäure (HOPPE, *B.* 4, 346); liefert beim Schmelzen mit Aetzkali: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, *A.* 52, 121). Beim Eintragen von KOH in geschmolzenen Rohrzucker wird Acetol $CH_3.CO.CH_2(OH)$ gebildet. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben etwas CO_2 und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, *B.* 9, 448). — Rohrzucker reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit $Cu(OH)_2$ dieselben Produkte wie Glykose, offenbar infolge vorhergegangener Inversion (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 664). Rohrzucker scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zusatz von Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Rohrzucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verkohlung ein, und es entweicht ein Gemenge von CO, CO_2 und SO_2, in welchem das Kohlenoxyd überwiegt (FILHOL, *A.* 56, 219; MARCHAND, *A.* 60, 262). Beim Behandeln mit HCl und absolutem Alkohol, in der Kälte, geht Rohrzucker in die isomere Diglykose über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) wird Rohrzucker invertirt, d. h. er geht in Invertzucker über, ein Gemenge von Glykose und Lävulose. Dieselbe Umwandlung bewirkt wässerige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. Mit CO_2 gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen, im Rohr auf 100°, völlig in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, *B.* 13, 1823). Kocht man Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so wandelt sich die Lävulose weiter in Lävulinsäure $C_5H_8O_3$, Ameisensäure und Gummisubstanzen um. Bei dieser Reaktion, und ebenso beim Behandeln mit Alkalien, treten flüchtige, aldehydartige Körper auf. Ausbeute an Lävulinsäure u. s. w. beim Kochen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4: CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 439. Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren siehe S. 376. In Schwefelsäurechlorid SO_3HCl löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glykose- und Lävulosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 28). — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbindet sich Rohrzucker bei 120°, unter Wasseraustritt, und Bildung von Glykoseestern. Selbst bei der Einwirkung eines Gemenges von Aethylbromid und Kali auf Rohrzucker entsteht ein Glykoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt werden.

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgährung. Lange mit Hefe in Berührung, tritt allerdings Gährung ein, aber nur weil der Rohrzucker durch die Hefe zunächst in Invertzucker übergeführt wird. Mit faulem Käse und Basen (oder Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zucker der Milchsäure- und dann der Buttersäuregährung. Bei der durch den Bacillus butyricus bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und $CaCO_3$, liefern 100 Thle. Rohrzucker 0,5 Thle. Butylalkohol, 0,3 Thle. Milchsäure und 42,5 Thle. Buttersäure (FITZ, *B.* 15, 876). Der Bacillus producirt hierbei ein Enzym („ungeformtes Ferment"), das den Rohrzucker invertirt. Durch die Bakterie Leuconostoc mesenteroides (TIEGHEM, *Jahresb. d. Agrikulturchemie* 1879, 544) wird eine Gährung bewirkt, durch welche Dextran $C_6H_{10}O_5$ und Lävulose gebildet werden. $C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_6$. DURIN (*J.* 1876, 947) beobachtete diese Gährung am Runkelrübensafte; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen werden. — Zucker wirkt fäulnisshemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers. 1. Auf optischem Wege. Löst man 26,068 g Rohrzucker zu 100 ccm wässeriger Lösung bei 17,5° (gegen Wasser von derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Grad des Saccharimeters (mit Quarzkeilkompensation von VENTZKE-SOLEIL u. s. w.) 1 % Zucker

in der angewandten Substanz (TOLLENS, *B.* 11, 1800). Diese Bestimmungsweise ist natürlich nur möglich, wenn die Zuckerlösung keine anderen, optisch-wirksamen Bestandtheile enthält. Doch wirken auch inaktive Substanzen (Alkalien und Erden) etwas auf das Drehungsvermögen des Zuckers ein. Mineralsäuren verändern das Drehungsvermögen des Invertzuckers, Oxalsäure aber nicht (GUBBE, *B.* 18, 2212). Die Inversionsmethode zur Bestimmung von Rohrzucker ist nur anwendbar bei verhältnissmäfsig reinen Produkten. Elimination des Einflusses der Koncentration der Rohrzuckerlösungen hierbei: GUBBE, *B.* 18, 2218.

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker über und bestimmt diesen mit FEHLING'scher Lösung. Es werden zu diesem Zweck 1,25 g Zucker zu 200 ccm gelöst, zehn Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben und das Gemenge $^1/_2$ Stunde lang auf 100° (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL, *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 ccm Säure (2 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 1 l Wasser) drei Stunden lang im Rohr auf 130° zu erhitzen (NICOL). 2 Mol. Invertzucker (360) in einprocentiger Lösung reduciren 10,1 Mol. Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 Mol. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glykose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung $^1/_2$ Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70). Bestimmung des Rohrzuckers, neben anderen Kohlehydraten (in Gerste und Malz): KJELDAHL, *J. Th.* 1881, 83.

Verbindungen des Rohrzuckers. $C_{12}H_{21}O_{11}.Na$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit koncentrirter Natronlauge (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230; PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 297). — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl$. Kleine Krystalle (PELIGOT, *A.* 30, 71). Hält $2H_2O$ (MAUMENÉ, *Bl.* 15, 1). — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaCl + 4H_2O$. Zufällig erhalten (GILL, *B.* 4, 417); meist krystallisirt nur das Salz $C_{12}H_{22}O_{11}.NaCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{22}O_{11}.NaBr + 1^1/_2H_2O$ (GILL, *B.* 4, 418). — $2C_{12}H_{22}O_{11}.3NaJ + 3H_2O$. Grofse Krystalle (GILL). — $C_{12}H_{21}O_{11}.K$ (SOUBEIRAN). — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl$. Monokline Krystalle (VIOLLETTE, *Bl.* 19, 407). — $C_{12}H_{22}O_{11}.KCl + 2H_2O$. Orthorhombische Krystalle (MAUMENÉ, *Bl.* 19, 289).

$C_{12}H_{20}O_{11}.Ca + 2H_2O$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}.CaO + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von (1 Mol.) Kalkhydrat in Zuckerlösung (1 Mol.) und Fällen der Lösung mit Alkohol (PELIGOT, *A.* 30, 71; SOUBEIRAN, *A.* 43, 229; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 378; BENEDIKT, *B.* 6, 414). Amorph. Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich beim Kochen unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$. Beim Fällen einer Lösung von 6—12 Thln. Kalk in 1 Thle. Zucker durch Alkohol (PELOUZE, *J.* 1864, 572; BOIVIN, LOISEAU, *A. ch.* [4] 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. — $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ (bei 110°). *Bildung.* Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). — *Darstellung.* Man trägt in die Lösung des Salzes $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ (mit 6—12% Zucker) (1 Mol.) Kalk ein (LIPPMANN, *J.* 1883, 736). Körnig-krystallinisch; löslich in wenigstens 200 Thln. siedendem Wasser, sehr löslich in Zuckerwasser. Hält $3H_2O$ und löst sich in 200 Thln. kalten Wassers (LIPPMANN). Wird die wässerige Lösung über 35° erwärmt, so zerfällt sie um so leichter in $Ca(OH)_2$ und das einbasische Saccharat, je koncentrirter sie ist. — $C_{12}H_{22}O_{11}.6CaO$. *Bildung.* Beim Kochen des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (DÉON, *Bl.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösung gegen Kalk: DÉON, *Bl.* 16, 26. — Kalkhydrat lösen sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als in Wasser. Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *J.* 1856, 636; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 383. Je koncentrirter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annähernd dem Verhältniss $2C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ entsprechend. Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (BARRESWIL, DUBRUNFAUT, *J.* 1851, 550), Calciumphosphat (BOBIERRE, *J.* 1851, 550) und viele Metalloxyde (Al_2O_3, Fe_2O_3, CuO ...). (Tabellen der Löslichkeit: BODENBENDER, *J.* 1865, 600). Aus den Lösungen von Zuckerkalk wird durch CO_2 aller Kalk gefällt. Verhalten der Kalksaccharate gegen CO_2: LOISEAU, *Bl.* 42, 290. — $C_{12}H_{22}O_{11}.SrO + 5H_2O$. Wird durch Vermischen der kalten Lösungen von 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Strontian erhalten (SCHEIBLER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1883, 752). Tabellen der Löslichkeit in Wasser: daselbst S. 754. — $C_{12}H_{22}O_{11}.2SrO$. Wird durch Eintragen von (2—3 Mol.) Strontian in eine kochende, 15procentige Zuckerlösung als körniger Niederschlag erhalten (SCHEIBLER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1881, 700; 1882, 751). Vertheilt man den Niederschlag in siedendem Wasser und lässt erkalten, so zersetzt er sich unter Abgabe von (1 Mol.) freiem Strontian. — $C_{12}H_{22}O_{11}.BaO$. *Darstellung.* Man kocht die Lösung von 1 Thl. Aetzbaryt in 3 Thln. Wasser mit einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker, 2 Thle. H_2O) (PELIGOT, *A.* 30, 70). — Blättchen. Verliert bei

200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° 2,3 Thle. Salz (PELIGOT, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$ (bei 106°). *Bildung.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (BERZELIUS). — *Darstellung.* Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (PELIGOT, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, so lange der Niederschlag noch verschwindet (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230). — $C_{12}H_{16}O_{11}.Pb_3$. *Bildung.* Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. (BOIVIN, LOISEAU, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}.FeO$ (?). *Bildung.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich in Gegenwart von Salzen (NaCl, KNO_3 ...) (GLADSTONE, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydhydrat löst sich in alkalischen Zuckerlösungen (zu bestimmten Verbindungen? vgl. HUNTON, *Berz. Jahresb.* 18, 322; LASSAIGNE, *Berz. Jahresb.* 23, 380). — $C_{12}H_{22}O_{11}.CuSO_4 + 4H_2O$ (BARRESWIL, *J. pr.* 35, 253). — Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde (CuO, Fe_2O_3 u. s. w.) nicht durch Alkalien gefällt.

Monoacetat $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit ½—¾ Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 206). — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$. *Bildung.* Fntsteht, neben dem Monacetat, beim Kochen von Rohrzucker mit (½—¾ Thln.) Essigsäureanhydrid und bleibt, beim Fällen des Monacetates durch Aether, gelöst (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Heptacetat $C_{26}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_7O_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Gummiartig, unlöslich.

Oktacetat $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. *Bildung.* Wie das Heptacetat (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Gelbes Harz; leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schmelzp.: 78° (H.); spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). $[\alpha]_D = +38,36°$ (D.). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,623 Thle. und bei 10° 0,878 Thle. (D.). Giebt beim Verseifen Rohrzucker, Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (H.).

5. Trehalose (Mykose) $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Mutterkorn (Claviceps purpurea Tub.) (WIGGERS, *A.* 1, 129; MITSCHERLICH, *A.* 106, 15) und anderen Pilzen (Fungus Sambuci, Agaricus muscarum), zum Theil neben Mannit (in Boletus cyanescens) (MÜNTZ, *J.* 1873, 829). In der Trehala (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 272) einer aus Syrien stammenden Konkretion, welche dadurch entsteht, dass ein Rüsselkäfer (Larinus nidificans) die Zweige einer Echinopsart verzehrt und mittelst der verzehrten Substanzen sich mit einer Hülle umgiebt (GUIBOURT, *J.* 1858, 485). — *Darstellung.* Aus Pilzen (Fung.; Agar.), die bis zu 10% der Trockensubstanz an Trehalose enthalten (MÜNTZ). Die Pilze werden mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und dann im Wasserbade zum Syrup eingedampft. — Die Trehala wird mit Alkohol ausgekocht.

Rhombische Krystalle. Schmeckt süſs. Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100°, wird bei 130° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 210° (M.). Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = 199°$ (B.) (für wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Gährt nur sehr langsam mit Hefe (wahrscheinlich infolge vorhergehender Modifikation). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam (B.) in Glykose über (M.).

C. Einzelne Zuckerarten.

1. Carminzucker $C_6H_{10}O_5$ (bei 50°), $C_6H_8O_4$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 338). $C_{17}H_{18}O_{10}$ (Carminsäure) $+ 2H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Carminzucker) $+ C_{11}H_{12}O_7$ (Carminroth). — Amorph,

weich, hygroskopisch. Optisch-inaktiv. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig. In Alkohol nur spurenweise löslich.

2. Gentianose $C_{36}H_{66}O_{31}$ (?) (bei 100°). *Vorkommen.* In der Wurzel von Gentiana lutea (A. MEYER, *H.* 6, 135). — *Darstellung.* Der ausgepresste Saft der Wurzel wird mit 2/3 Vol. Alkohol (von 95%) gefällt und das Filtrat mit Aether partiell gefällt. Die ersten, gummihaltigen Aetherfällungen beseitigt man, die späteren kocht man mit Alkohol von 95% und verdunstet die alkoholische Lösung über Kalk.

Täfelchen. Schmelzp.: 210°. Die Lösung von 1 g Gentianose in 2 ccm Wasser wird durch 20 ccm absolutem Alkohol getrübt. Gährt mit Hefe sofort. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Rechtsdrehend. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Glykose und Lävulose (?).

3. Indiglycin $C_6H_{10}O_6$. *Bildung.* Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte Schwefelsäure oder Alkalien (SCHUNCK, *J.* 1858, 470). $C_{26}H_{31}NO_{17}$ (Indikan) + $2H_2O$ = $3C_6H_{10}O_6$ (Indiglycin) + C_8H_5NO (Indigblau). — Syrup. Nicht gährungsfähig.

$C_6H_{10}O_6.2PbO$ (im Vakuum getrocknet). *Bildung.* Beim Fällen von Indiglycin mit ammoniakalischem Bleiacetat.

4. Methylenitan $C_6H_{10}O_5$ (bei 100°)(?). *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, beim Kochen von Trioxymethylen $C_3H_6O_3$ mit Kalkwasser (BUTLEROW, *A.* 120, 296). $8C_3H_6O_3$ = $3C_7H_{14}O_6 + 3CH_2O_2$. Man sättigt das Produkt mit CO_2, verdunstet zum Syrup und nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf. — Zum Gummi austrocknender, gelber Syrup. Löslich in absolutem Alkohol, zum Theil auch in Aether. Reducirt nur 1/4 so viel CuO, wie eine äquivalente Menge Glykose; die Reduktionskraft wird durch Erhitzen mit Säuren nicht vermehrt (TOLLENS, *B.* 16, 920). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, entsteht etwas Milchsäure, aber keine Lävulinsäure. Optisch-inaktiv, reducirt FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig. Liefert mit HJ ein hochsiedendes Jodid, aber kein Methylenjodid (KABLUKOW, *Ж.* 14, 195).

Identisch mit polymerem Trioxymethylen $C_6H_{12}O_6$ (S. 746).

5. Raffinose (Melitose, Gossypose) $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$. *Vorkommen.* In der australischen Manna (von van Diemensland), die von verschiedenen Eucalyptusarten abstammt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 66). In der Manna von Eucalyptus viminalis (Australien) (TOLLENS, RISCHBIET, *B.* 18, 2616). In der Melasse des Rübenzuckers (LOISEAU, *Bl.* 26, 365; TOLLENS, *B.* 18, 26). In den Baumwollensamen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 351). — *Darstellung.* Die vom Oel, durch Abpressen, befreiten Baumwollensamen werden bei 60—70° mit Alkohol (von 80%) ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand, durch Schütteln mit Aether, von Fett befreit. Die wässerige Lösung fällt man durch wenig Bleiessig und etwas NH_3, entfernt das gelöste Blei durch H_2S und dampft stark ein. Nach zehn- bis zwölftägigem Stehen bei 0—3° scheidet sich Melitose ab, die man mit Alkohol wäscht (RITTHAUSEN). — Man versetzt Rohzucker mit 1 Mol. Strontian und lässt stehen zur Abscheidung des Rohrzuckers. Das Filtrat wird mit überschüssigem Strontian gekocht und heifs filtrirt. Den Niederschlag wäscht man mit kochender Strontianlösung (von 10%) und zerlegt ihn dann durch CO_2. Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt mit absolutem Alkohol. Das Reinigen durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird wiederholt (SCHEIBLER, *B.* 18, 1412, 1779). — Krystalle, ohne süfsen Geschmack. 1 Thl. löst sich bei 16° in 6 Thln. Wasser (RITTHAUSEN). 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser von 20°; in jedem Verhältniss in kochendem Wasser (LOISEAU). 1 l Alkohol (von 90%) löst bei 20° 1 g Raffinose (L.). Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in absolutem Alkohol. Löslich in 70 Thln. Alkohol (von 80%) und bedeutend leichter darin bei 60° (R.). Beginnt bei 87° theilweise zu schmelzen, verliert bei 100° langsam das Krystallwasser und ist bei 110° wasserfrei. Bräunt sich bei 130° unter Zersetzung. Verliert das Krystallwasser zum gröfsten Theile über H_2SO_4 im Vakuum. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 103{,}9°$ (SCHEIBLER). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) 22—23% Schleimsäure (TOLLENS, RISCHBIET). Liefert bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 Lävulinsäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Gährt sehr leicht mit Hefe und liefert dann ebenso viel Alkohol wie Rohrzucker. — $Na_3.C_{36}H_{63}O_{33}$(?) (TOLLENS, RISCHBIET, *B.* 18, 2613).

6. Inaktive Raffinose. *Vorkommen.* Im Rohrzucker; in der Melasse des Rübenzuckers (MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weifsem Honig mit 1 l

Alkohol (von 90%) und Abkühlen auf 0° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

7. Zucker aus Oxaläther (?). Unter den Produkten der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäurediäthylester soll sich nach LÖWIG (*J.* 1861, 600) gährungsfähiger Zucker befinden, was BRUNNER (*B.* 12, 549) bestreitet.

D. Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$.

Als Kohlehydrate bezeichnet man meist speciell die Körper der Formel $C_6H_{10}O_5$. Dieselben sind fest, nicht flüchtig und gehen, beim Behandeln mit Mineralsäuren, in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, besonders in Glykose, über. Da bei diesen Umwandlungen häufig mehr als ein Körper entsteht, so dürfte die Formel der Kohlehydrate eine komplicirtere sein als $C_6H_{10}O_5$. Diese ist nur der einfachste Ausdruck der Analyse. Wahrscheinlich sind die Kohlehydrate nicht als Isomere, sondern als Polymere, zu betrachten.

Die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$ sind indifferenter als die Zuckerarten. Mit Basen verbinden sie sich viel schwerer. Dagegen gelingt es leicht, Verbindungen mit Säuren darzustellen, z. B. beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid. Aus der Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen folgt, dass in den Kohlehydraten $C_6H_{10}O_5$ drei Hydroxyle vorhanden sind. $C_6H_{10}O_5 = C_6H_7O_2(OH)_3$. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Kohlehydrate $C_6H_{10}O_5$: Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure.

1. Cellulose $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Ueberall im Pflanzenreiche verbreitet: die Membran der Pflanzenzellen besteht wesentlich nur aus Cellulose. Die Form, das äufsere Ansehen der Cellulose verschiedenen Ursprunges, ist ein verschiedenes (z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Hollundermark), chemisch hat man es aber immer mit einer und derselben Substanz zu thun. Die natürlich vorkommende Cellulose ist fast nie rein, sie ist vermengt mit ihren eigenen Umwandlungsprodukten in der Pflanze, mit Stoffen, welche aus dem Zellinhalt in die Membranen einwandern, ferner mit stickoffhaltigen Stoffen und ganz besonders mit Aschenbestandtheilen. Im Holz ist die Cellulose innig gemengt mit Lignin. — Vorkommen von Cellulose im Thierreich: s. Tunicin. — *Bildung.* Drupose liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, neben anderen Stoffen, Cellulose (ERDMANN, *A.* 138, 10). Ebenso entsteht Cellulose aus Lignose (s. d.). — *Darstellung.* Man behandelt Pflanzenstoffe, wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Pflanzenmark u. s. w. nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Es bleibt dann eine mehr oder weniger aschehaltige Cellulose zurück. — Behandelt man sogenanntes schwedisches Filtrirpapier mit verdünnter Flusssäure, so hinterbleibt aschenfreie Cellulose (FELLENBERG, *J.* 1854, 648).

Zur Reindarstellung der Rohcellulose benutzt man ihre Beständigkeit gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure, welches die beigemengte Lignose zerstört (SCHULZE, *J.* 1857, 491). 1 Thl. (vorher mit Aether und Alkohol extrahirte) Cellulose bleibt 12—14 Tage lang, bei höchstens 15°, mit 0,8 Thln. $KClO_3$ und 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,10), im verstöpselten Glase stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, wäscht erst mit kaltem und hierauf mit heifsem Wasser aus und digerirt die Cellulose ³/₄ Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. käuflichen Ammoniaks, 50 Thle. H_2O) bei 60°. Man wäscht endlich mit Wasser, Alkohol und Aether (HENNEBERG, *A.* 146, 130). Oder: man verfährt wie bei der quantitativen Bestimmung der Cellulose, durch Brom (s. S. 857), nach H. MÜLLER.

Amorph. Spec. Gew. der Baumwolle = 1,27, des Flachses = 1,45 (KOPP, *A.* 35, 39). Verbrennungswärme für 1 g = 4,146 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 290). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZER's Reagenz) (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247); diese Lösung ist linksdrehend (LEVALLOIS, *Bl.* 43, 83). Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Salzen vermindert. Zur Bereitung von SCHWEIZER's Reagenz fällt man eine mit Salmiak versetzte Kupfervitriollösung mit Natronlauge und trägt das gefällte und sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydhydrat so lange in Ammoniak ein, als sich Ersteres noch löst (NEUBAUER, *Fr.* 14, 196). Baumwolle u. s. w. löst sich ziemlich leicht in einer solchen Kupferlösung; die Lösung kann mit Wasser verdünnt und filtrirt werden. Aus ihr wird die Cellulose durch Säuren (selbst CO_2), Salze (NaCl . .), Zucker und sehr viel Wasser ausgefällt. Die natürlich vorkommenden

Pflanzenmembranen widerstehen oft hartnäckig der Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst nach dem Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. — Cellulose löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in Kupferoxydammoniak löslichen Seide) (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21).

Die Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei 210° nur sehr langsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei 200° stark gebräunt, indem gleichzeitig CO_2, Ameisensäure, Brenzkatechin (HOPPE, *B.* 4, 15) und etwas Glykose (MULDER, *J.* 1863, 567) gebildet werden. Von koncentrirter Mineralsäure wird Cellulose, in der Kälte, in Hydrocellulose $C_{12}H_{22}O_{11}$ übergeführt (siehe Hydrocellulose). Cellulose löst sich in koncentrirter Schwefelsäure; wird die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen erhitzt, so bilden sich Dextrin und schliefslich Glykose (BRACONNOT; FLECHSIG, *H.* 7, 528). (Darstellung von Weingeist aus Holzgeist) (BÉCHAMP, *A.* 100, 367). In Vitriolöl löst sich Cellulose (gereinigte Baumwolle), wobei sehr bald Schwärzung eintritt. In Vitriolöl, das mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser versetzt ist, löst sich Cellulose ohne Schwärzung; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so hält sie Amyloïd und Celluloseschwefelsäure. In ähnlicher Weise wie Vitriolöl wirken koncentrirte, heifse Chlorzinklösung (BARRESWIL, RILLIET, *J.* 1852, 657) und koncentrirte Salzsäure (BECHAMP) auf Cellulose. Bei der Oxydation mit HNO_3 entstehen Oxycellulose und Oxalsäure. Trockenes Brom ist auf trockene Cellulose ohne Wirkung (FRANCHIMONT, *R.* 2, 91). Ein Faulen der Cellulose (z. B. im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen organischen Substanzen u. s. w. Bei der äufserst langsam verlaufenden Fäulniss von Cellulose (Filtrirpapier) durch Kloakenschlamm wird viel CH_4 und CO_2 und nur sehr wenig Wasserstoff gebildet (HOPPE, *B.* 16, 122). In Gegenwart von etwas Fleischextrakt, kann Cellulose (Baumwolle, Papier) durch kleine Mengen vom Inhalte des ersten Magens der Wiederkäuer in Gährung versetzt werden. Es entstehen dabei: CO_2, CH_4, Essigsäure, etwas Isobuttersäure(?) und Aldehyd. Fügt man dem Gemisch aufserdem etwas NÄGELI'sche Nährsalzlösung (enthaltend K_2HPO_4, $MgSO_4$, $CaCl_2$) hinzu, so verläuft die Gährung in gleicher Weise, nur wird statt das Sumpfgases Wasserstoff entwickelt (TAPPEINER, *B.* 16, 1734). Wie durch den Inhalt vom Pansen kann auch durch etwas Schlamm aus Teichen eine Gährung der Cellulose herbeigeführt werden (TAPPEINER, *B.* 16, 1740). Die Gährung der Cellulose, unter Bildung von CH_4, erfolgt auch im Verdauungskanale der Pflanzenfresser.

Nachweis der Cellulose. 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen $KClO_3$ und Salpetersäure; 3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). 4. Man führt Cellulose durch Schwefelsäure oder Chlorzink in Amyloïd über und erkennt Dieses an der Blaufärbung durch Jod. Zu diesem Zweck versetzt man 100 Thle. einer wässerigen Chlorzinklösung (spec. Gew. = 1,8) mit 6 Thln. KJ und so viel Jod, als sich zu lösen vermag. Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. Stark verholzte oder verkorkte Membranen müssen erst durch Kochen mit Salpetersäure und Kali gereinigt werden (RADLKOFER, *A.* 94, 332).

Quantitative Bestimmung. 1 g der bei 100° getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gewicht zu 1 l verdünnt) sieben bis acht Stunden lang im Rohr auf 140—145° erhitzt. Das Ungelöste wäscht man mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beigemengt (PILLITZ, *Fr.* 11, 57). — 2 g bei 110—115° getrockneter Substanz werden mit einem Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergiefst nun die Substanz mit 100 ccm Wasser und setzt so lange je 5—10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 l Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit nach 12—24stündigem Stehen noch gelb erscheint. Dann wäscht man mit Wasser und erwärmt mit einem Gemisch von 500 ccm Wasser und 2 ccm NH_3 fast zum Sieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird aufs neue mit Bromwasser behandelt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser und Ammoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER, *Hofmann's Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind.* 2, 27).

Verbindungen der Cellulose. Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. = 1,342) eingetaucht, nimmt konstant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel $2C_6H_{10}O_5$. NaOH. — Ebenso werden aus koncentrirter Kalilauge 15% K_2O aufgenommen = $2C_6H_{10}O_5$. KHO. Die Verbindungen werden schon durch CO_2 zerlegt (GLADSTONE, *J.* 1852, 823).

$C_6H_{10}O_5$.PbO. *Bildung.* Entsteht langsam bei der Einwirkung von PbO auf eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen dieser Lösung mit Bleizucker erhält man verschiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER,

J. 1863, 566). — Filtrirpapier quillt in Bleiessiglösung auf und bildet $8C_6H_{10}O_5.3PbO$ (VOGEL, *J.* 1858, 481). Man kann daher koncentrirte Bleiessiglösung nicht durch Papier filtriren.

Salpetersaure Cellulose (Schiefsbaumwolle, Pyroxylin). *Bildung.* Beim Behandeln von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersäure, unter verschiedenen Umständen, entstehen salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften. Das säurereichste Produkt ist $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$ zusammengesetzt. Es ist sehr explosiv und unlöslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei schwächerer Nitrirung entsteht ein weniger explosibles Präparat, das sich aber leicht in Aetheralkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Collodium). Die Schiefsbaumwolle wurde 1846 von SCHÖNBEIN entdeckt (*Phil. Mag.* [3] 31, 7).

Verhalten von Cellulose gegen Salpetersäure verschiedener Stärke: VIEILLE, *Bl.* 39, 527. Dem säurereichsten Präparate giebt VIEILLE die Formel $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$.

Allen Cellulosenitraten sind folgende Eigenschaften gemeinsam (EDER, *B.* 13, 175; vgl. S. 859): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure wird, schon in der Kälte, fast alle Salpetersäure ausgetrieben. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stickoxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydrat, Zinnoxydulnatron, essigsaures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose übergeführt.

Cellulosenitrate: EDER.

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. *Bildung.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter, heifser Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit Kalilauge oder Ammoniak (EDER; BÉCHAMP, *J.* 1852, 659; 1855, 684). — *Darstellung.* Man löst 2—4 g Collodiumwolle in 100 ccm Aetheralkohol und setzt zwei- bis dreimal so viel Kali, in Alkohol gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach ein bis zwei Stunden wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt.

Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, sehr schwer in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildung einer braunschwarzen, gummösen Masse. Verpufft bei 175°. Schwer entzündlich. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterlässt, beim Verdunsten auf einer Glasplatte, eine opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; Nachweis von Dinitrat im Pyroxylin.)

Trinitrat $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$ und Tetranitrat $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entstehen neben einander bei kurzer Behandlung (fünf bis fünfzehn Minuten) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung der beiden Nitrate gelang nicht (EDER). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder Ammoniak in Dinitrat verwandelt.

Das **Trinitrat** löst sich nicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Eisessig. Es löst sich langsam in kaltem, absolutem Alkohol (Trinitrat nach GLADSTONE: *J.* 1852, 660; BÉCHAMP, *J.* 1855, 683).

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol oder Essigsäure und Aether. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

Pentanitrat $C_{12}H_{15}N_5O_{20} = C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben wechselnden Mengen von Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zerlegen des Hexanitrates mit Schwefelsäure (EDER). — *Darstellung.* Man löst Cellulosehexanitrat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die filtrirte Lösung mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gemenge wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schliefslich einmal mit Alkohol gewaschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (EDER).

Unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. Wenig löslich in kalter Essigsäure. Wird von Kalilauge in Dinitrat $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ übergeführt.

Hexanitrat $C_{12}H_{14}N_6O_{22} = C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$. *Darstellung.* Bei 100° getrocknete Baumwolle bleibt 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol (von 95%) und 3 Thln. Aether, so lange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden

(EDER; vgl. ABEL, *J.* 1876, 1111; CRUM; KERCKHOFF, REUTER, u. A. *J.* 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. Entzündet sich bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absolutem Alkohol, Eisessig, Essigäther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. Völlig säurefreies Hexanitrat zersetzt sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es jahrelang haltbar (EDER; ABEL, *J.* 1867, 913; auch *J.* 1866, 861).

Käufliches Pyroxylin. Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Explosionen) besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photographie) bestehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentanitrat). Das durch bloſses Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zersetzt sich, bei längerem Aufbewahren, freiwillig unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, besonders im Sonnenlichte (GLADSTONE, *J.* 1852, 660; HOFMANN, *A.* 115, 283). Wiederholt sind freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (MAUREY, *J.* 1849, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind CO_2, Ameisensäure (BONET, *J.* 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (HOFMANN; LUCA, *J.* 1861, 713) nachgewiesen worden.

Pyroxylin nach LENK (*J.* 1864, 796). Die Baumwolle wird in Strängen zu drei Unzen kurze Zeit in kochende Potaschelösung getaucht, dann gewaschen und getrocknet. Je zwei Stränge werden einige Minuten lang in das 300fache Gewicht einer abgekühlten Salpeterschwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,485] und 3 Thle. Schwefelsäure [spec. Gew. = 1,84]) getaucht, dann etwas abgepresst und 48 Stunden lang in frischer Salpeterschwefelsäure gelassen. Das erhaltene Pyroxylin wird ausgeschleudert, anhaltend mit Wasser gewaschen, in eine kochende Potaschelösung getaucht und wieder mit Wasser gewaschen.

Komprimirtes Pyroxylin nach ABEL (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare Präparat wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter Baumwolle in 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer wie Papiermasse zerkleinert, hierauf mit heiſsem Wasser gewaschen und durch hydraulische Pressen in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin ruhig ab, wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilber. (Anwendung in Torpedos u. s. w.)

Colloxylin. Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin bereitet man nach MANN (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein höchstens 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpeter und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830—1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28—30° stehen, und wird hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7—8 Thln. gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach HADOW (*J.* 1854, 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$. — Vorschrift von LUCHS: *J.* 1862, 467. — Nach SUTTON (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absolutem Alkohol (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch fünf Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. Salpetersäure (1,4).

Pyroxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150° (ABEL). Die lockere Schieſsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann sie gefahrlos auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schieſspulver, ohne dieses zu entzünden. Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: KAROLYI, *J.* 1863, 745, in luftverdünnten Räumen: ABEL, *J.* 1864, 801. Beim Verbrennen unter sehr schwachem Druck erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $C_{12}H_{15}(NO_3)_5O_5 = 4CO_2 + 8CO + 5N + 4H_2O$; bei sehr starkem Druck wird eine gröſsere Menge CO gebildet (SARRAU, VIEILLE, *J.* 1879, 1116). Entzündet man mit CS_2, Aether, Benzol . . . getränktes Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das Pyroxylin explodirt (BLEEKRODE, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in dem brennenden, mit CS_2 angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (ABEL, *J.* 1871, 1030). 1 kg Schieſsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 kg Gase (= 720 l bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Cal. (ROUX, SARRAU, *J.* 1873, 1030, vgl. HECKER, SCHMIDT und TESCHEMACHER, PORRET, *J.* 1847/48, 1141). Pyroxylin (Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Kupferoxydammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26); löst sich in Essigäther (SCHÖNBEIN, BÖTTGER, *J.* 1847/48, 1134), in Holzgeist (PLESSY, SCHLUMBERGER, *J.* 1853, 550). Löst sich bei 80—90° in koncentrirter Salpetersäure (VRIJ, *J.* 1847/48, 1139; PORRET, *J.* 1847/48, 1138); in koncentrirter Salzsäure, in der Wärme, unter Zersetzung (BÉCHAMP, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in koncentrirter Schwefelsäure und selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5—1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° viel CO_2 und NO (KERCKHOFF, REUTER, *J.* 1847/48, 1137). Bleibt die Lösung

kalt stehen, so enthält sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure. Nach BÉCHAMP (*J.* 1855, 687) löst sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $H_2SO_4.H_2O$; 24 Stunden damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. Beim Schütteln mit viel koncentrirter Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als NO (Analyse des Pyroxylins: CRUM, *J.* 1847/48, 957, vgl. Nitroglycerin). Von Eisenchlorür wird Pyroxylin in Cellulose übergeführt (BÉCHAMP, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat (HADOW, *J.* 1854, 626). Pyroxylin löst sich, bei zehn Minuten langem Kochen mit einer koncentrirten Zinnoxydulnatronlösung, völlig auf. Aus der Lösung wird, durch Salzsäure, regenerirte Cellulose niedergeschlagen. Cellulose ist unlöslich in Zinnoxydulnatron, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt an freier Cellulose prüfen (BÖTTGER, *Fr.* 13, 339). Pyroxylin löst sich beim Erwärmen in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. Bei längerer Einwirkung entstehen organische Säuren. Auch Ammoniak wirkt Salpetersäure entziehend (s. u.).

Anwendungen des Pyroxylins. Die im Jahre 1846 angestellten Schiefsversuche fielen ungünstig aus. Man fand die Gasentwickelung bei der Explosion zu plötzlich und daher gefährlich für die Geschütze. Auch sollten die auftretenden salpetrigen Dämpfe das Metall stark angreifen. Günstigere Versuche erhielten in neuerer Zeit LENK (*J.* 1864, 797) und RUSSEL (*Bl.* 3, 468). Die Hauptanwendung des Pyroxylins findet in der Sprengtechnik statt. — Celluloïd ist ein inniges Gemenge von Pyroxylin und Campher, das durch warmes Pressen gedichtet wird. Es wurde von JS. und J. HYATT 1869 in Newark (Nordamerika) zuerst bereitet. Zu seiner Darstellung wird Cigarettenpapier mit Salpeterschwefelsäure nitrirt und das gewaschene und abgepresste Pyroxylin mit Campher vermahlen und dann gepresst. Es wird bei 80° so weich, dass es sich in beliebiger Weise formen lässt. Es löst sich völlig in Aetheralkohol, während reiner Alkohol blos den Campher auszieht (vgl. VINCENT, *Bl.* 35, 403). Man färbt es und verwendet es an Stelle von Elfenbein, Bernstein u. s. w. (*Jahresb. d. chem. Technol.* 1878, 1162). — Collodium wird durch Auflösen schwach nitrirter Cellulose (Dinitrocellulose) in Aetheralkohol bereitet. Das Collodium der Photographen erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 25 Thln. Alkohol (95%) und 25 Thln. Aether. Es wird dann noch mit der alkoholischen Lösung der Jodüre und Bromüre (CdJ_2, $CdBr_2$ . . .) versetzt. — Das Collodium der Apotheken stellt man dar durch Auflösen von 1 Thl. Colloxylin in 3 Thln. Alkohol und 18 Thln. Aether. Um die Collodiumüberzüge elastischer zu machen, wird das Collodium mit etwas Ricinusöl u. s. w. versetzt. — Durch Uebergiefsen der inneren Wand eines Kolbens mit Collodium, Ausblasen des Aethers und Ausziehen der Luft lassen sich kleine Luftballons darstellen. Das Collodium hinterlässt beim Verdunsten eine zusammenhängende, durchsichtige Haut von reinem Colloxylin (Dinitrocellulose?). Durch Zusatz von Wasser fällt das Colloxylin aus dem Collodium strukturlos aus. Es ist unlöslich in Kupferoxydammoniak, aber löslich in Aether und Alkohol.

Nach BLONDEAU (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbirt Pyroxylin Ammoniakgas und erzeugt die Verbindungen $C_{12}H_{20}(NO_2)_5(NH_2)O_{11}$, $C_{12}H_{19}(NO_2)_5(NH_2)_2O_{10}$, $C_{12}H_{16}(NO_2)_5(NH_2)_5O_7$ (?) u. s. w. Nach PELLIZZARI (*G.* 14, 366) absorbirt Pyroxylin direkt Ammoniak, ohne hierbei Wasser auszuscheiden.

Celluloseschwefelsäure $C_{18}H_{20}O_{10}(SO_3)_2$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Baumwolle in koncentrirter Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit $PbCO_3$ u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahresb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 26, 615; vgl. FLECHSIG, *H.* 7, 528). — Pyroxylin löst sich in kalter koncentrirter Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Celluloseschwefelsäure (GINTL, *Z.* 1869, 703). Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu.

Reibt man Cellulose (Baumwolle), in der Kälte, mit Vitriolöl zusammen, so entstehen verschiedene Sulfonsäuren, je nach der Menge des angewandten Vitriolöls, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Diese Säuren entsprechen alle der Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5-x}(SO_4)_x$. Zuweilen entstehen hierbei isomere Säuren von verschiedenem Drehungs- und Reduktionsvermögen. Je niederer die Temperatur während der Einwirkung war und je kürzer die Dauer der Einwirkung, um so schwächer ist das Drehungsvermögen (theils +, theils —). Mit steigender Temperatur und Dauer nimmt das Drehungsvermögen nach rechts zu und wächst das Reduktionsvermögen.

Die freien Sulfonsäuren sind amorph, äufserst hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich ziemlich rasch in H_2SO_4 und Glykose. Schneller als durch Wasser werden die freien Sulfonsäuren durch Alkohol zersetzt. Dieser entzieht ihnen, schon in der Kälte, Schwefelsäure und erzeugt Sulfonsäuren mit geringerem Schwefelsäuregehalt, die in Alkohol schwer löslich sind. Kocht man die Sulfonsäuren mit Alkohol, so verlieren sie alle Schwefel-

säure und scheiden einen dextrinartigen Körper $C_6H_{10}O_5$ (identisch mit Holzdextrin (?), ab.

Die Ca-, Ba- und Pb-Salze der Sulfonsäuren sind pulverförmig, leicht löslich in Wasser und werden aus den wässerigen Lösungen durch genügend Alkohol gefällt. Beim Kochen mit Wasser scheiden die Baryumsalze $BaSO_4$ aus und es bleiben Sulfonsäuren derselben Stammsubstanz, aber halb so viel Schwefelsäure enthaltend, übrig (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 711) $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_4H)_x + \frac{x}{2}H_2O = C_{6n}H_{10n}O_{5n-\frac{x}{2}}(SO_4H)_{\frac{x}{2}} + \frac{x}{2}H_2SO_4$.

Triacetylcellulose $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* 1 Thl. Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier) wird mit 6—8 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° erhitzt (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in koncentrirter Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose.

Durch Behandeln von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) **acetylirte Triglykose** $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$ (?), die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei 212° schmolz, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste. Charakteristisch für die Celluloseacetate ist, dass ihre Lösungen in heifsem Nitrobenzol beim Erkalten gelatiniren.

Oxycellulose $C_{18}H_{26}O_{16}$. *Bildung.* Beim Kochen von Cellulose mit Salpetersäure (von 60%) (CROSS, BEVAN, *Soc.* 43, 22). Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser, wobei er gelatinös wird, und behandelt ihn dann mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung fällt man durch eine Säure. — Amorph. Löslich in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren, Salze und Alkohol gefällt. Wird durch Jod nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl, dabei in Dextrin übergehend. Wäscht man frisch gefällte Oxycellulose mit koncentrirter Salpetersäure und löst sie dann in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Vitriolöl und konc. HNO_3, so entsteht **Trinitrooxycellulose** $C_{18}H_{23}(NO_2)_3O_{16}$, welche nach einstündigem Stehen der Lösung, durch Wasser, in Flocken ausgefällt wird.

Papierfabrikation. Dieselbe bezweckt die Herstellung einer möglichst reinen Cellulose, deren Cohäsion dabei völlig zerstört wird. Das geeignetste Rohmaterial sind Lumpen (Baumwolle- und Leinenabfälle), da diese schon ziemlich reine Cellulose repräsentiren und durch den Gebrauch genügend mürbe gemacht worden sind. Die rohen Lumpen werden mit der Hand sortirt, weil der wechselnde Zustand der Reinheit und Färbung derselben eine verschiedene Reinigung erfordert. Die sortirten Lumpen werden in grobe Stücke zerschnitten und dann in einer Siebmaschine (eine sechs- oder achteckige, mit Drahtnetz überzogene Trommel, die sich um ihre Längsachse dreht) von anhängendem Schmutz befreit. Es folgt nun das Waschen der Lumpen mit Wasser und Sodalösung und hierauf das Kochen mit Natronlauge, unter Druck. Die Lumpen werden alsdann im Holländer grob zerfasert und dadurch in Halbzeug verwandelt. Das nicht allzu nasse Halbzeug wird in Kammern der Wirkung des Chlorgases ausgesetzt, alsdann gewaschen, zuletzt unter Zusatz von Antichlor (Na_2SO_3, $NaHSO_3$, $Na_2S_2O_3$) und nun im Ganzzeugholländer möglichst fein zerfasert, d. h. in Ganzzeug umgewandelt.

Die Holländer bestehen aus einer in einem Kasten befindlichen Welle, an deren Peripherie Messer angebracht sind. Unterhalb der Welle befindet sich eine Reihe feststehender Messer. Der Kasten wird mit Wasser angefüllt, die Lumpen hineingebracht und die Welle in lebhafte Rotation versetzt. Die Lumpen werden (längs einer schiefen Ebene) den Messern zugeführt und hier zerkleinert. Dabei wird fortwährend neues Wasser dem Holländer zugeführt und das schmutzige Wasser abgeleitet.

Handelt es sich um die Herstellung von ungeleimtem Papier (Filtrirpapier, Zeitungspapier), so ist der Papierbrei nunmehr genügend vorbereitet, um auf der Papiermaschine in Papier verwandelt zu werden. Bei den geleimtem Papieren erfolgt vorher noch ein Weifsen, durch Zusatz von Füllstoffen (Kreide, Gyps, Thon und Baryumsulfat in Teigform; Letzteres besonders für Kartons und Tapetenpapier), und dann das Blauen durch Zusatz von Smalte oder Ultramarin. Alle diese Stoffe werden dem Ganzzeuge im Holländer zugesetzt. Dort erfolgt auch das Leimen, welches man in der Weise bewirkt, dass Harzseife (dargestellt durch Auflösen von Harz in Soda und Einkochen der Lösung), in Wasser gelöst und mit etwas Stärke versetzt, in den Holländer gebracht wird. Nach einiger Zeit giebt man Alaun oder besser Aluminiumsulfat hinzu und verursacht dadurch die Fällung von freier Harzsäure, welche die schützende Decke auf dem Papier bildet (WURSTER. *B.* 10, 1794).

Das vollständig hergerichtete Ganzzeug kommt endlich mit der erforderlichen Menge Wasser in die Zeugbütte, wo es in Bewegung erhalten wird, um stets in gleicher Mischung zu bleiben. Daselbst befinden sich Vorrichtungen (Sandfänger, Knotenfänger), welche Verunreinigungen zurückhalten, und ein Regulator, welcher den Zufluss der Masse auf die Papiermaschine regelt. In dieser kommt der Papierbrei zunächst auf ein Metalltuch, das über Saugwannen geht, in welchen das meiste Wasser durch hydraulischen Druck abgesogen wird. Ein weiterer Theil des Wassers wird durch mit Filz überzogene Pressen entfernt, zwischen welchen das unausgesetzt sich bildende Papierblatt hindurchgeht. Es tritt hierbei vom Metalltuch auf ein Filztuch ohne Ende über. Der Rest des Wassers entweicht beim Ueberleiten des Papierbogens über grofse, hohle, durch Dampf geheizte Walzen. Das Papier passirt nun noch Glättwalzen und wird schliefslich auf einer Haspel aufgerollt.

Zuweilen wird das fertige Papier noch einer nachträglichen Leimung unterworfen, indem man es durch eine Auflösung von thierischem Leim hindurch zieht und dann trocknet. Das Satiniren des Papiers erfolgt durch Pressen zwischen gusseisernen Walzen, oder indem man die einzelnen Bogen zwischen Zinkplatten schichtet und dann durch ein Walzwerk gehen lässt. Bei der Fabrikation des Hand- oder „Büttenpapieres“ wird die fertig vorbereitete Papiermasse auf einen Rahmen geschöpft, der auf der einen Seite mit einem Metalldrahtgewebe überzogen ist und dann auf ein Filztuch übertragen wird. Die Wasserzeichen werden mittelst Metalldraht auf das Drahtgewebe aufgewebt (bei der Papiermaschine geschieht dies auf der ersten Walzenpresse). Es schlägt sich an diesen Stellen eine geringere Menge Papierbrei nieder, wodurch das Papier durchscheinend wird.

Da der Bedarf an Papier weit gröfser ist als das jährliche producirte Quantum an Lumpen, so ist die Papierfabrikation schon seit Jahren gezwungen, sich nach Surrogaten umzusehen. Trotz der weiten Verbreitung der Cellulose ist aber nicht jede Pflanze zur Papierbereitung geeignet. Pflanzenzellen, welche eine glatte, gedrückte, runde oder abgeflachte Form besitzen, geben nur eine schlammige, zusammenhanglose Masse. Eine feste Verfilzung ist nur möglich bei Membranen, deren Länge ihre Breite um ein möglichst Vielfaches übertrifft. Dabei brauchen die Fasern durchaus keine bedeutende Länge zu besitzen. Die am meisten angewandten Surrogate sind Holz, Stroh und Espartogras. Das Holz wird zerkleinert („geschliffen“) und dann unter Druck mit Aetznatron gekocht. Hierbei lösen sich die stickstoffhaltigen Beimengungen, Harze, Lignin u. s. w. Man bleicht dann das Holzzeug und benutzt es nicht für sich, sondern nur als Zusatz zu den Lumpen. — Aus Stroh gewinnt man durch Einweichen in Wasser, Kochen mit Kalkmilch und Zerfasern im Holländer ein Papierzeug, aus welchem das (brüchige) gelbe Packpapier (für Zündhölzchen, Eisenwaaren) bereitet wird. Um es für feinere Papiersorten zu verwerthen, muss es mit Natron, unter Druck, gekocht werden. Die Beimengungen lassen sich aus dem (kieselreichen) Stroh leichter entfernen als aus Holz. — Aehnlich wie aus Stroh, geschieht die Gewinnung eines Rohstoffes aus dem Espartogras, einer in Spanien und Nordafrika äufserst verbreiteten Binsenart (Stipa tenacissima L.). Das Esparto enthält weniger Kieselerde als das Stroh. Andere Papiersurrogate: H. Müller, *Hofmann's Bericht* 2, 76.

Das sogenannte „Reispapier“ wird nicht aus Reis bereitet, sondern aus dem Mark der auf Formosa wachsenden Pflanze Aralia papyrifera. Das Mark wird durch grofse Messer in papierdünne Scheiben geschnitten.

Zur Darstellung von Pergamentpapier zieht man ungeleimtes Papier fünf- bis zwanzig Sekunden lang durch Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,66 (1 Vol. Vitriolöl, $^1/_2$ Vol. Wasser), wäscht dann mit Wasser, schliefslich unter Zusatz von etwas Alkali (Ammoniak). Durch die Schwefelsäure wird das Papier oberflächlich in Amyloïd umgewandelt (s. dieses). Es erhält dadurch Eigenschaften, welche gestatten, dasselbe an Stelle von thierischer Blase zu gebrauchen. Das Pergamentpapier ist äufserst resistent. In Wasser aufgeweicht, lässt es sich wie thierische Blase zum Ueberbinden von Flaschen benutzen. Durch die Poren des Pergamentpapiers diffundiren colloïdale Substanzen ebenso langsam hindurch, wie durch thierische Blase. (Anwendung des Pergamentpapiers zur Dialyse.) Vor der thierischen Blase besitzt das Pergamentpapier — ausser seiner Billigkeit — noch den Vorzug, nicht zu faulen. (Pergamentpapierschläuche zur Wurstfabrikation u. s. w.).

Zusammensetzung von Papiersurrogaten (H. Müller, *Hofmann's Bericht* 2, 97, 150).

	Wasser	Cellulose	Fett, Wachs	in Wasser löslich	in Wasser unlöslich	darin Asche
Stroh (Weizen)	10,39	49,17	1,58	8,52	30,34	
Esparto	8,45—10,30	47,55—50,19	2,15—2,72	10,05—12,02	25,73—30,53	3,34—3,72
Birke	12,48	55,52	1,14	2,65	28,21	
Buche	12,57	45,47	0,41	2,41	39,14	
Eiche	13,12	39,47	0,91	12,20	34,30	
Erle	10,70	54,62	0,87	2,48	31,33	
Linde	10,10	53,09	3,93	3,56	29,32	
Kiefer	12,87	53,27	1,63	4,05	28,18	
Pappel	12,10	62,77	1,37	2,88	20,88	
Tanne	13,87	56,99	0,97	1,26	26,91	
Weide	11,66	55,72	1,23	2,65	28,74	

Hydrocellulose (Amyloïd?) $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Bildung.* Bei zwölfstündigem Verweilen von Cellulose in Schwefelsäure von 45° (BAUMÉ) oder bei 24stündigem Verweilen in Salzsäure von 21° (B.). Entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl, HBr und HJ auf Cellulose, doch ist hierbei die Gegenwart von Feuchtigkeit unbedingt erforderlich. Salpetersäure (von 43° B.) bewirkt gleichfalls die Umwandlung der Cellulose in Hydrocellulose, es werden aber gleichzeitig Salpetersäureverbindungen gebildet. Syrupförmige Phosphorsäure wirkt sehr langsam auf Cellulose ein, schweflige Säure gar nicht. Oxalsäurelösung wirkt bei 100°, in geschlossenen Gefäſsen leicht ein, schwerer Wein- und Citronensäure. Ameisensäure und Essigsäure bewirken die Bildung von Hydrocellulose erst bei 110°. Auch Salzlösungen ($ZnCl_2$, $AlCl_3$ . . .) bewirken die Bildung von Hydrocellulose, indem diese Salze leicht freie Säure abgeben (A. GIRARD, *A. ch.* [5] 24, 337). Auf der Bildung von Hydrocellulose beruht das Wegbeizen von Cellulose aus der Wolle (bei der Tuchfabrikation), durch Behandeln des Tuches mit Schwefelsäure, Chloraluminium u. s. w. — *Darstellung.* Man taucht einige Minuten lang Baumwolle in dreiprocentige Schwefelsäure, preſst sie dann aus, trocknet an der Luft und erhitzt sie drei Stunden lang, in geschlossenen Gefäſsen, auf 70°. Hierauf wird die gebildete Hydrocellulose zerrieben und mit Wasser gewaschen (GIRARD). — Gleicht im Aeuſseren der angewendeten Cellulose, ist aber sehr leicht zerreiblich. Löst sich in Säuren und geht dabei viel schneller in Glykose über als Cellulose. Löst sich fast momentan in Kupferoxydammoniaklösung. Sehr oxydirbar; absorbirt schon bei 50° allmählich Sauerstoff. Schwärzt sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 80—100° unter Bildung von in Wasser löslichen Huminsubstanzen, die FEHLING'sche Lösung reduciren und durch Bleiessig gefällt werden. Die gleichen Substanzen entstehen beim Erhitzen von Hydrocellulose mit 10 Thln. einprocentiger Kalilauge auf 160°, wobei fast völlige Lösung erfolgt. In Kalilauge von 40° B. quillt Hydrocellulose auf und schrumpft zusammen; unter dem Mikroskop bemerkt man hierbei ein charakteristisches Zersprengen der einzelnen Stücke. Liefert mit Salpeterschwefelsäure dieselbe Reihe von Pyroxylinen wie Cellulose.

Mit Hydrocellulose wahrscheinlich identisch ist das Amyloïd, welches man durch Lösen von 1 Thl. Baumwolle in 8—10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) und Fällen der Lösung mit Wasser erhält (FLECHSIG, *H.* 7, 526; FERWER, *D.* 159, 218). Es quillt in Wasser auf, löst sich in Kupferoxydlösung, färbt sich mit Jodlösung, auf Zusatz von koncentrirter Schwefelsäure, wie Stärke, blau (Reaktion auf Cellulose). Die Blaufärbung verschwindet durch Wasserzusatz. In reinem Wasser ist Amyloïd etwas löslich. Es wird von verdünnten Mineralsäuren, schon in der Kälte, in Dextrin umgewandelt (Unterschied von Cellulose).

Auf der Entstehung von Amyloïd beruht die Darstellung des Pergamentpapiers. Die äuſserste Celluloseschicht des Papiers wird hierdurch in Amyloïd umgewandelt.

Lignin (Holzsubstanz) $C_{18}H_{24}O_{10}$(?). Das Holz besteht zu etwa gleichen Theilen aus Cellulose und Lignin. Letzteres ist kohlenstoffreicher als Cellulose und wird von Reagenzien viel leichter angegriffen. Durch Behandeln von Holz mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (oder mit Brom) wird die Lignose zerstört, und es bleibt Cellulose rein zurück.

In dieser Weise fand SCHULZE (SACHSSE, *Farbstoffe, Kohlehydrate* . . . p. 145), dass 100 Thle. Holz bestehen aus:

	Cellulose	Lignin
Steineiche	45,87	54,13
Erle	47,97	52,03
Hainbuche	48,41	51,59
Akacie	52,94	47,06
Kiefer	58,11	41,89.

Da nun nach CHEVANDIER (*A. ch.* [3] 10, 129; vgl. *J.* 1847/48, 1098) das getrocknete Holz, nach Abzug der Asche, besteht aus:

	C	H	N	O	Asche
Hainbuche	49,48	6,08	0,84	43,60	1,62
Rothbuche	49,89	6,07	0,93	43,11	1,06
Pappel	50,31	6,32	0,98	42,39	—
Birke	50,61	6,23	1,12	42,04	0,85
Eiche	50,64	6,03	1,28	42,05	1,65
Weide	51,75	6,19	0,98	41,08	2,00

so lässt sich die Zusammensetzung des Lignins annähernd zu $C_{18}H_{24}O_{10}$ berechnen (SCHULZE).

Nachweis von Lignin (im Papier). Lignin wird durch Anilinsulfat gelb gefärbt (SCHAPRINGER, *Fr.* 4, 250). — Noch empfindlicher ist die Reaktion mit Phloroglucin (WIESNER, *Fr.* 17, 511). Man befeuchtet die Substanz mit einer $^1/_2$ procentigen Phloroglucinlösung und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Es tritt eine Rothfärbung ein. Mit gebleichten Papieren gelingt die Reaktion nicht, weil durch das Bleichen das Lignin gerade zerstört wird.

In der Holzsubstanz hat SINGER (*M.* 3, 409) aufgefunden: Vanillin, Coniferin, Holzgummi und einen in Wasser löslichen Körper, welcher durch HCl gelb gefärbt wird. — Durch abwechselndes Behandeln von Pflanzengeweben mit Säuren (verdünnter und koncentrirter Salzsäure, $H_2SO_4.H_2O$, Kupferoxydammoniak, Kalilauge u. s. w.) hat FREMY (*Fr.* 18, 354) das Pflanzengewebe in eine Reihe von Bestandtheilen getrennt, die er als Cellulose, Paracellulose (nach dem Behandeln mit Säuren in Kupferoxydammoniak löslich), Metacellulose (in $CuO.NH_3$ überhaupt nicht löslich), Vaskulose und Cutose (die feine durchsichtige Aussenhaut der Pflanzen, die sich ganz wie Vaskulose verhält, aber in ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht löslich ist) bezeichnet. Zusammensetzung des Pflanzengewebes: FREMY, *J.* 1859, 529; PAYEN daselbst, FREMY, TERREIL, *J.* 1868, 762; KABSCH in SACHSSE's *Farbstoffe* u. s. w. p. 147.

Vaskulose $C_{18}H_{18}O_7$. *Darstellung.* Hollundermark wird nach einander mit indifferenten Lösungsmitteln, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak behandelt (FRÉMY, URBAIN, *Bl.* 37, 409). — Unlöslich in $H_2SO_4.H_2O$, Kupferoxydammoniak, löslich in Chlorwasser, Salpetersäure, in Alkalien (nur unter höherem Druck). Wird durch den Sauerstoff der Luft in harzige Säuren übergeführt, die sich in Alkalien lösen. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln entstehen harzige Säuren, zunächst eine Säure $C_{18}H_{16}O_{10}$ (unlöslich in Alkohol) dann eine Säure $C_{18}H_{14}O_{11}$ (löslich in Alkohol) und die Säure $C_{18}H_{10}O_6$ (löslich in Aether). Vaskulose liefert bei der trockenen Destillation Holzgeist und Essigsäure. Mit Vitriolöl scheint ein Körper $C_{18}H_{18}O_7$ gebildet zu werden. Beim Schmelzen mit Alkalien wird Ulminsäure gebildet.

Anwendung des Holzes in der chemischen Industrie. 1. *Zur Darstellung von Holzgeist, Essigsäure u. s. w.* Das Holz wird zu diesem Zweck der trocknen Destillation unterworfen. Da hierbei die für die Eisenindustrie nothwendige Holzkohle gewonnen wird, so sind Holzgeist und Essigsäure eigentlich nur Nebenprodukte der Holzkohlenbereitung.

Die Destillation des Holzes wird in Retorten ausgeführt und die Kondensationsprodukte in Reservoire geleitet, in denen sich Holztheer und über diesen der rohe Holzessig absetzen. Gleichzeitig entweichen Gase, die gröfstentheils (54,5 % bei 360°) aus CO_2 bestehen und daneben CO, CH_4 und schwere Kohlenwasserstoffe enthalten. Nur wenn die Zersetzung bei hoher Temperatur geleitet wird, läfst sich ein brauchbares Leuchtgas (Holzgas) gewinnen (PETTENKOFER, *J.* 1856, 819). In den wässerigen Kondensationsprodukten der Holzdestillation ist Holzgeist, Aceton und Essigsäure enthalten, neben Homologen und anderen Säuren (s. Essigsäure). — In den öligen Kondensationsprodukten sind nachgewiesen worden: Aldehyd, Furfurol, Allylalkohol, Acetal, Dimethylacetal, Methyläthylketon, Methylformiat, Methylacetat, Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Toluol, Xylol, Cumol, Cymol). Dem Holzgeist sind beigemengt: Aldehyd u. s. w. (s. Holzgeist S. 235).

Während im rohen Holzessig konstant dieselben Produkte aufgefunden werden, zeigt der Holztheer eine wechselnde Zusammensetzung, je nach der Natur des angewandten Holzes. So kann zur Bereitung von Juchtenleder nur Theer aus Birkenrinden verwendet werden. — Im Buchenholztheer sind Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, Phenol und Homologe, Methyläther des Brenzkatechins, Homobrenzkatechins, des Pyrogallols und eines Homologen des Pyrogallols nachgewiesen worden.

2. *Zur Darstellung von Oxalsäure* durch Erhitzen mit Natron und Aetzkali.
3. *In der Papierfabrikation.*

Konserviren des Holzes. Das Holz vermodert und fault nur infolge seines Gehaltes an stickstoffhaltigen Bestandtheilen, auf deren Kosten sich in feuchter Erde Gährungs- und Fäulnissprocesse einstellen. Das Konserviren des Holzes kommt daher darauf hinaus, einen Gährungsprocess, welcher durch niedere Organismen hervorgerufen wird, zu verhindern. Daher ist schon das äufsere Verkohlen des Holzes ein recht wirksames Schutzmittel. Kräftiger wirken natürlich mineralische oder organische Gifte, welche den Organismen tödtlich sind. Dahin gehören Zink- und Quecksilbersalze, Carbolsäure u. s. w. Das Konserviren des Holzes (der Bahnschwellen) geschieht jetzt meist durch Erhitzen derselben in luftdichten Cylindern auf etwa 110°, Auspumpen der Luft und Einführen von Chlorzinklösung, Theerölen u. dergl.

Kork und cuticularisirte Membranen. Beide Substanzen sind als Umwandlungsprodukte der Cellulose zu betrachten. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Reagenzien. In den Pflanzen kommen sie stark gemengt mit stickstoffhaltigen Substanzen, Wachs u. s. w. vor. Der mit Aether, Alkohol u. s. w. gewaschene Kork (von Quercus suber) hält nach Abzug von Asche:

	1.	2.
C	67,80	65,73
H	8,70	8,33
N	2,30	1,50
O	21,20	24,54
	100,00	100,00

(1) DÖPPING, *A.* 45, 291; — (2) MITSCHERLICH, *A.* 75, 311. Die Korksubstanz ist also viel kohlenstoffreicher als Cellulose. Durch Behandeln derselben mit Säuren hinterlässt sie einen Rückstand von Cellulose (aus Kork 2,55 %, MITSCHERLICH). Beim Behandeln von Korksubstanz mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Korksäure. Bestandtheile der Korksubstanz (Cutin u. s. w.): FREMY, *J.* 1859, 536; PAYEN, *J.* 1859, 537.

Tunicin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (*A. ch.* [3] 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von Ascidia mammillaris (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger" Körper. — *Darstellung.* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische Phallusia mammillaris) mit Wasser im PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und endlich mit koncentrirter Kalilauge. Man wäscht schliefslich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, *A.* 160, 323).

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist aber viel widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber beim Lösen in koncentrirter Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Wasser in Glykose über (vgl. FRANCHIMONT, *B.* 12, 1939). Von Fluorborgas wird Tunicin, in der Kälte, nicht verändert, während Cellulose dadurch verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit koncentrirter Schwefelsäure und Jod dieselbe Blaufärbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, welche aber schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose übergeht.

Lignose $C_{18}H_{26}O_{11}$. *Bildung.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykolignose (gereinigtes Tannenholz) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure [spec. Gew. = 1,12] und 2 Vol. Wasser) (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 224).

$$\underset{\text{Glykolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2H_2O = \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lignose.}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

BENTE (*B.* 8, 476) erhielt bei dieser Spaltung nur halb so viel Glykose, als die Gleichung erfordert.

Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt beim Schmelzen mit Kali wenig brenzkatechinartige Körper und aufserdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (BENTE, *B.* 8, 478). Hinterlässt beim Kochen mit schwacher Salpetersäure Cellulose.

Drupose $C_{12}H_{20}O_8 = C_{18}H_{28}O_{12}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykodrupose (die gereinigten Conkretionen der Birnen) mit verdünnter Salzsäure (ERDMANN, *A.* 138, 7).

$$\underset{\text{Glykodrupose}}{C_{24}H_{36}O_{16}} + 4H_2O = \underset{\text{Glykose}}{2C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Drupose.}}{C_{12}H_{20}O_8}$$

Graurötlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxydammoniak. Hinterlässt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Cellulose.

Jute. Die Jute hält, nach dem Waschen mit NH_3, 70% Cellulose und 30% inkrustirende und andere Substanzen (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 667). Beim Erwärmen von Jute mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf 80—90° wird ein Kohlehydrat $C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 90°, $C_{12}H_{18}O_9$ bei 105°) gebildet, eine zähe, braune, hygroskopische Masse, die sich in Alkohol löst, inaktiv ist und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure und viel Furfurol liefert und einen unlöslichen Körper hinterlässt (CR., B., *Soc.* 41, 99). [Diese Produkte entstehen auch, wenn man Rohrzucker mit Vitriolöl behandelt, dann Wasser hinzu giebt und kocht.] Die Cellulose der Jute wird aus der Lösung in Kupferoxydammoniak, durch Säuren, nur theilweise (zu $^4/_5$—$^9/_{10}$) ausgefällt; gelöst bleibt ein dextrinartiger Körper.

CROSS und BEVAN bezeichnen den Hauptbestandtheil der Jute als Bastose; derselbe zerfällt bei verschiedenen Reaktionen in Cellulose und Bastin $C_{19}H_{24}O_9$.

Mit Alkalilauge gereinigte Jute liefert, beim Behandeln mit feuchtem Chlorgase, einen Körper $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$, der in Alkohol und Eisessig löslich ist und daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Dieser Körper riecht wie Chloranil, löst sich in NH_3 mit Purpurfarbe und löst sich in Kaliumsulfitlösung mit Magentafarbe. Er löst sich in warmer Kalilauge, und Säuren fällen aus dieser Lösung eine in Alkohol lösliche Verbindung $C_{18}H_{20}Cl_2O_8$ (bei 105°). Der Körper $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ wird auch beim Chloriren von Hanf, Flachs und Manillahanf erhalten. Mit überschüssigem Chlor entsteht der Körper $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$ (CR., B., *Soc.* 43, 19).

Jute, die, in einem feuchten Schiffsraum lagernd, in Fäulniss übergegangen war, hielt 57 bis 66% Cellulose und gab an Wasser eine Säure und einen in Alkohol löslichen Körper $C_{26}H_{34}O_{16}$ ab (CR., B., *Soc.* 41, 92). Das Baryumsalz $Ba.C_{20}H_{42}O_{29}$ der Säure war amorph, in Alkohol unlöslich. Der Körper $C_{26}H_{34}O_{16}$ lieferte beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

Esparto. Aus dem Esparto wird durch Alkali ein Harz $C_{21}H_{24}O_8$ ausgezogen, das aus der Alkalilösung, durch Säuren, flockig gefällt wird. Es löst sich in Essigsäure und liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, einen Körper $C_{22}H_{23}Cl_4O_{10}$ (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 668). Beim Erhitzen von Esparto in Chlorgas resultirt ein Körper $C_{27}H_{33}Cl_4O_{12}$. Beim Behandeln mit Brom liefert das Espartoharz die Verbindungen $C_{17}H_{14}Br_4O_6$, $C_{15}H_{12}Br_4O_5$, $C_{27}H_{28}Br_4O_{10}$ (CR., B., *Soc.* 41, 94). Mit fünfprocentiger Salpetersäure liefert Esparto, in der Kälte, Cellulose und eine achtbasische Säure $C_{25}H_{39}NO_{25}$.

2. Stärke (Amylum) $C_6H_{10}O_5 = C_{24}H_{40}O_{20}$ (?). *Vorkommen.* Allgemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der ersten Assimilationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen Zelle. Sie findet sich daher in fast allen grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogamen meist fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie häuft sich namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für weiter sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbste in den Markstrahlen des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — *Darstellung.* (Stärkefabrikation.) In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als dafs sich die Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die in Europa vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind ärmer an Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie Jatropha Manihot, Saghus Rumphii u. s. w.).

1. Aus Kartoffeln. Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der erhaltene Brei auf Sieben, bei stetem Zufluss von Wasser, ausgewaschen. Zur Entfernung der beigemengten Nebenstoffe wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter absetzenden Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugefügt, wodurch der hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die Abfälle der Fabrikation enthalten noch ansehnliche Mengen Stärke und dienen hauptsächlich als Viehfutter. Die gewaschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich gesteigerter Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde. Sie wird dann in Stücke zerschlagen und gebeutelt. — Um Stärke in Stangenform zu bereiten, füllt man den noch feuchten Stärkebrei in Trichter mit vielen Oeffnungen. Werden diese Trichter über einen Rahmen geführt, so fliefst die Stärke in Form von Fäden aus und wird dann getrocknet.

2. Aus Weizen. Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und hierauf mit Wasser der Gährung überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge

dessen der Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke aus der vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst ab, auf ihnen lagert sich der (meist gefärbte) Kleber an. Man reinigt durch Schlämmen und trocknet wie bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der gröſste Theil des Weizenklebers verloren geht, so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und dann auf Sieben, unter stetem Wasserzufluss, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur menschlichen Nahrung geeigneten Kleber (Gluten) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (Maizena) erfolgt ganz wie jene aus Weizen (England, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Verarbeitung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch bloſses Quetschen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden kann. In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten der Roſskastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

Arrow-root. a. Westindisches (Marantastärke). Aus den Knollen von Maranta arundinacea L., M. indica u. a. — b. Ostindisches von Curcuma angustifolia Roxb. und C. leukorhiza Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von Manihot utilissima Pohl und auch aus M. Janipha Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet und pulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus die Stärke (Cassavastärke, brasilianisches Arrow-root). Die feuchte Stärke wird mittelst Siebe gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle Verkleisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa (Frankreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen (Sagus Rumphii W., auch S. laevis R. und S. farinifera Lam...) bereitet (Ostindien, Westindien). Die vor dem Eintritt der Blüthe gefällten Stämme werden gespalten, das Mark herausgenommen, zerkleinert und auf Sieben ausgewaschen. Die feuchte Stärke wird gekörnt und die Körner erhitzt, wodurch wiederum eine partielle Verkleisterung eintritt, wie bei der Tapioca. In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke, indem die feuchte Stärke durch Siebe gerieben wird und das Durchgeriebene in Rollfässer kommt. Die Körner werden hierauf auf eisernen Platten auf 100° erhitzt und durch eingeleiteten Wasserdampf „verglast".

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der Achse des Korns befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die Schichtung lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar (bei Weizenstärke).

Die Gröſse der Stärkekörner schwankt sehr; nicht blos je nach deren Abstammung, sondern auch bei Stärke von einer und derselben Pflanzenart. Die groſsen, linsenförmigen Stärkekörner des Weizens haben (bei Triticum vulgare) einen Durchmesser von 0,0140—0,0390 mm, im Mittel = 0,0282 mm (Wiesner, *Rohstoffe des Pflanzenreichs*, p. 263). Die kleinsten Stärkekörner (0,002—0,015 mm im Durchmesser) finden sich im Reis, Hafer, Buchweizen, — mittlere Körner (0,02—0,05 mm) finden sich in Mais, Hülsenfrüchten, Weizen, Gerste, Roggen u. s. w., — groſse Körner, mit bloſsem Auge erkennbar, in der Kartoffel, echtem Sago (Wiesner).

Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogenannten doppelt brechenden Krystalle. Spec. Gew. der Stärke aus:

	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Kartoffeln	1,5029	1,6330
Arrow-root	1,5045	1,5648

(Flückiger, *Fr.* 5, 305). Die Stärke ist sehr hygroskopisch; die Eichelstärke am meisten, die Weizenstärke am wenigsten. Erstere kann bis zu 33 % Wasser aufnehmen, Weizenstärke höchstens 18,9 % (Nossian, *J.* 1861, 714). Verbrennungswärme für 1 g Stärke = 4,123 Cal. (Stohmann, *J. pr.* [2] 31, 291).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere ein celluloseartiger (?) Körper ist (Nägeli, *J.* 1859, 544). Durch verdünnte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granulose löst sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2—4 Tagen, wenn man 1 Thl. Stärke mit 36—40 Thln. koncentrirter Kochsalzlösung, die 1 % wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60° digerirt (Schulze, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, p. 123). Behandelt man Stärkekleister (5—6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4—8 Minuten lang mit filtrirtem Malzauszug

in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (BROWN, HERON, *A.* 199, 190). Die Stärkecellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der gröfsere Theil der Stärkecellulose unter Bildung von löslicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht beim Digeriren damit in lösliche Stärke über (BROWN, HERON). Die Stärkecellulose färbt sich mit Jod schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. In der Weizenstärke finden sich 2,3 %, in der Kartoffelstärke 5,1 % Cellulose (DRAGENDORFF). Die sogenannte Stärkecellulose ist jedenfalls mit der gewöhnlichen Cellulose der Pflanzen nicht identisch. Schon die leichte Umwandlung der Stärkecellulose in „lösliche Stärke" spricht dagegen. Beim Verzuckern der Stärke durch verdünnte HCl wird (aus Kartoffelstärke) nur etwa 0,25 % eines unlöslichen Rückstandes erhalten, der aber keine Cellulose ist, da er sich zum gröfsten Theile in Alkohol und Aether löst (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 91). Wie es scheint, ist die Stärkecellulose nichts anderes als Amylodextrin (vgl. BRUKNER, *M.* 4, 912). Die Cellulose der Reisstärke hält SOSTEGNI (*G.* 15, 384) für ein Gemisch aus Cellulose und Cutose (s. S. 864).

NÄGELI schlug für Stärke die Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$ vor, welche SACHSSE durch Bestimmung der aus (bei 100—110° getrockneter) Stärke gebildeten Glykosemenge bestätigen zu können glaubte (*Fr.* 17, 232). Genaue Glykosebestimmungen führten aber unzweifelhaft zur Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ für wasserfreie Stärke (SALOMON *J. pr.* [2] 25, 362; 28, 84; L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 314). Die lufttrockene Stärke hält durchschnittlich 17,7 % Wasser, entsprechend der Formel $6C_6H_{10}O_5 + 13H_2O$. Dieses Wasser entweicht vollständig bei 120°.

Löslichkeit der Stärke. Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in Wasser, wird aber Stärke mit kaltem Wasser abgerieben, so löst sich ein Theil derselben auf. Die Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärkelösung wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von Alkohol u.s.w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (JESSEN, *J.* 1859, 544; DELFFS, *J.* 1859, 545; FLÜCKIGER, *J.* 1860, 500). In koncentrirter Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stärke sehr stark auf und löst sich dann in Wasser, unter Zurücklassung von etwas Cellulose (?) (PAYEN, *J.* 1865, 596). Aehnlich verhält sich Stärke gegen Chorcalcium (FLÜCKIGER). Durch verdünnte Säuren kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (BÉCHAMP, *J.* 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die gebildete, krystallisirte, lösliche Stärke (Amylodextrin) bald in Dextrin und Zucker überführen.

Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch Behandeln von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach REICHARDT (*J.* 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom und Silberoxyd zu Dextronsäure oxydirt. Ferner ensteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lösungen von Chlorzink (BÉCHAMP, *J.* 1856, 670; MOHR, *A.* 115, 211; nach BÉCHAMP entsteht durch $ZnCl_2$ kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (PAYR, *J.* 1856, 672, giebt dem Produkte die Formel $C_{24}H_{46}O_{23}$) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitrostärke $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ mit Eisenchlorür (BÉCHAMP, *J.* 1862, 470). Letztere ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stärke". Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht, durch Alkohol fällbare, lösliche Stärke (KABSCH, *Fr.* 2, 217).

Krystallisirte, lösliche Stärke s. Amylodextrin.

Zur Darstellung von amorpher, „löslicher Stärke" erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstärke mit 16,7 Thln. Glycerin ½ Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und giefst dann die Lösung allmählich in das 2—3fache Volumen starken Alkohols (ZULKOWSKY, *B.* 13, 1396). Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Die koncentrirte wässerige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch Kalk- und Barytwasser gefällt. Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +206,8°$.

Die amorphe, lösliche Stärke ist nach MUSCULUS (*J.* 1879, 835) in kaltem Wasser löslich; nach dem Eintrocknen wird sie unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Diffundirt nicht durch thierische Membran und reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von Amylodextrin).

Beim Erhitzen von Stärke mit Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa 50° nimmt man ein deutliches Aufquellen wahr (bei Gerstenstärke schon bei 37,5°) und die völlige Verkleisterung erfolgt bei 55° (Roggenstärke), 61,3° (Reisstärke), 67,5° (Weizenstärke), 87,5° (Eichelnstärke) (LIPPMANN, *J.* 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer, durch Bildung von Milchsäure (BRACONNOT). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen nicht mehr auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaften des Kleisters: BROWN, HERON, *A.* 199, 194. — Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau. Lufttrockene Stärke wird durch Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläuung tritt schon bei Alkohol von 66,83 Gewichtsproc. (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGEL, *J.* 1873, 829). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaktion (FRESENIUS, *A.* 102, 184). Die Jodstärke ist in Wasser löslich; eine klare Stärkelösung wird von Jod gefärbt aber nicht gefällt; nur bei Gegenwart von Säuren oder Salzen, die nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke darstellen durch Fällen einer Lösung von Stärke in koncentrirter Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSCHE, *A.* 12, 287), und man hat die Jodstärke anfangs als eine chemische Verbindung betrachtet (selbst 1877 glaubte noch BONDONNEAU [*Bl.* 28, 452] die Jodstärke nochmals als $5C_6H_{10}O.J$ bezeichnen zu können). In der Jodstärke hat man es aber nur mit einer Einlagerung von Jod zwischen die Moleküle der Stärke zu thun, etwa in derselben Weise, wie durch Kohle gewisse Salze (z. B. Bleisalze) aus ihrer Lösung gefällt werden (DUCLAUX, *Z.* 1871, 702). Die Farben, welche das Jod in der Stärke erzeugt, sind dieselben, welche man am Jod im gelösten, gasförmigen oder festen Zustand beobachtet. Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der Stärke beim Titriren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder. Die Entfärbung erklärt sich aus der in der Hitze verminderten Anziehung des Jodes zur Stärke und in der gesteigerten Löslichkeit des Jodes in heifsem Wasser (POHL, *J.* 1861, 716; BRUCKNER, *M.* 4, 906). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen blau und färbt sich beim Erwärmen auf 100° wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt, weil nun das Jod in HJ übergegangen ist (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Auch beim Kochen der Jodstärke mit Wasser, an der Luft, entsteht etwas HJ (TOMLINSON, *Phil. Mag.* [1885] 20, 168). Verhalten der Jodstärke in der Wärme: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NÄGELI). Bei schwefelsauren Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun bei gröfserer Koncentration nur röthliche Färbung (GOPPELSRÖDER, *J.* 1863, 670). — Stärke färbt sich mit Brom gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in koncentrirter Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, das sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *A.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke nach einander in lösliche Stärke, Dextrin und Glykose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) oder Speichel auf zerriebene Stärke entstehen anfangs nur Dextrin und Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ und dann, durch weitere Umwandlung der Maltose durch Fermente, Glykose (MERING, *H.* 5, 196; vgl. MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Mit Diastase entsteht aufserdem, als Zwischenprodukt, Maltodextrin. Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O. SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin, und um so weniger Maltose (s. S. 843). (Vgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, MÄRKER, *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *A. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). Freie Kohlensäure beschleunigt den Process der Stärkeumbildung; ebenso wirken kleine Mengen Säure (1/2—5 mg Citronensäure auf 25 ccm einprocentigen Stärkekleisters und 5 ccm Malzauszug). Gröfsere Mengen Säure machen die Diastase unwirksam. Schwach alkalische Reaktion verlangsamt die Stärkeumsetzung, bei stark alkalischer Reaktion hört sie ganz auf (DETMER, *H.* 7, 1). Durch Speichel und Pankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achroodextrin und etwa 1% Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 406). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entstehen nur lösliche Stärke, Dextrin und dann Glykose; dabei geht die Stärke vollständig in Glykose über. Mit mäfsig starker Salzsäure, in der Kälte, entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achroodextrin und schliefslich Glykose (NÄGELI). Mischt man Stärke mit wässeriger Salzsäure im Mörser, so entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *A.* 42, 272). Einfluss von verdünnter H_2SO_4 von verschiedener Koncentration auf die Verzuckerung der Stärke: SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 122. Wendet man doppelt so starke Schwefelsäure an, so wird in derselben Zeit die doppelte Menge Stärke in Glykose umgewandelt. Stärke verbindet sich mit Vitriolöl, in der Kälte, zu verschiedenen Sulfonsäuren. Behandelt man Stärke (oder Dextrin) mit Vitriolöl bei 70°, so resultiren CO_2, Essigsäure, Furfurol und ein schwarzer Körper

($C = 64,4\%$; $H = 4,4\%$), der beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$ ein Produkt $C_{21}H_{16}Cl_4O_{10}$ liefert, das sich ganz so verhält, wie das Chlorirungsprodukt $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ aus Jute (s. S. 866). Organische Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren, doch werden dabei keine anderen Umwandlungsprodukte erhalten als mit verdünnter H_2SO_4. Auch hier ist die Quantität der Säure von Einfluss; wendet man auf dieselbe Stärkemenge doppelt so viel Oxalsäure an, so erfolgt auch die Verzuckerung bedeutend schneller. Erhitzt man Stärke mit Essigsäure (von 20%) vier Stunden lang, unter Druck im Kochsalzbade, so entsteht fast ausschliefslich α-Dextrin. Erhitzt man länger, so wandelt sich das Dextrin weiter in Glykose um (L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 324). Bei 180° scheint mit Essigsäure sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glykoseacetat) zu bilden (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei 140° Stärketriacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schliefslich Dextrin und Glykose (vgl. BÉCHAMP, *A.* 100, 365). Beim Schmelzen mit Kali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15, 278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. Stärke verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 3, 16). Beim Erhitzen von Stärke auf 160—200° bildet sich zunächst lösliche Stärke und dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150—160°, so erhält man Dextrin und Glykose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO_2 und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Mit reiner Stärke wird bei 150° keine Glykose gebildet; diese entsteht nur, wenn die Stärke Spuren von Säuren enthält (SOXHLET, *J. Th.* 1881, 87). Bei 200° wird etwas Brenzkatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). Eine durch Kochen bereitete, einprocentige, mit NaCl gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach drei bis vier Jahren auf 1 Thl. Dextrin 9 Thle. Glykose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO_2, Ameisensäure und andere Produkte. Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORUP, *A.* 110, 103). Trockenes Brom ist auf trockene Stärke ohne Wirkung; in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit entsteht eine orangefarbene Verbindung von Stärke mit HBr und Brom (FRANCHIMONT, *R.* 2, 92). Bromwasser erzeugt bei 100° CO_2 und etwas Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ erhalten (HABERMANN, *A.* 172, 11). Kalte koncentrirte Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Kochen mit mäfsig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Zuckersäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). — Säet man in ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 l Wasser, 40 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 1,6 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyceten, so ist in vierzehn Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FITZ, *B.* 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0,14 g Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 44).

Quantitative Bestimmung der Stärke. Die Stärke verliert erst bei 120° alles Wasser, bei 125° fängt sie an, sich gelb zu färben (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 90). Bestimmung des Wassers in der Stärke: BONDONNEAU, *Bl.* 41, 169. Man trocknet neutral reagirende Stärke u. s. w., im Luftstrom, in einem Luftbade, das langsam auf 60° erhitzt wird, dann bei 100°. Sauer reagirende Stärke wird mit Wasser übergossen, mit NH_3 neutralisirt und langsam, anfangs bei höchstens 40°, getrocknet. Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des Wassers im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, *Fr.* 8, 473. — Bestimmung der Stärke. 2,5—3 g bei 120° getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) drei Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Cellulose ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titrirt die gebildete Glykose. 108 Thle. Glykose entsprechen 99 Thln. Stärke $C_{36}H_{62}O_{31}$ (SACHSSE, *Phytochem. Untersuchungen I.* Leipzig 1880, S. 47). Giebt man der Stärke die Formel $C_6H_{10}O_5$, so sind 100 Thle. Glykose = 90 Thln. Stärke. — Nach ALLIHN (*Fr.* 24, 100) erhitzt man etwa 12 g lufttrockne Stärke mit 100 ccm zweiprocentiger Salzsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden lang zum Kochen. Verwendet man eine stärkere Säure und kocht länger, so wird die gebildete Glykose theilweise weiter zersetzt. — Man erhitzt Stärke drei bis vier Stunden lang mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ procentiger Weinsäurelösung auf 115°, filtrirt die Lösung und kocht das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Apparate hierzu: REMPEL, *B.* 18, 621.

Die Umwandlung der Stärke durch verdünnte H_2SO_4 (vgl. PILLITZ, *Fr.* 11, 54) ist nicht so vollständig, wie jene durch verdünnte Salzsäure (ALLIHN, *J. Th.* 1880, 74; SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 85). 100 Thle. wasserfreier Kartoffelstärke liefern 111,1 Thle. Glykose, 100 Thle. Reisstärke aber nur 107 Thle. Glykose (SALOMON).

Man erwärmt 2 g Stärke in einem 500 ccm Kolben mit 100 ccm Wasser, giebt dann fünfzehn Tropfen Diastaselösung (s. unten) hinzu und erwärmt zwei Stunden lang auf 50—60°. Dann füllt man bis zu 500 ccm auf, filtrirt und erwärmt 250 ccm des Filtrates mit 25 ccm koncentrirter HCl drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit Natronlauge (unter Zusatz von Lackmustinktur) genau neutralisirt und mit FEHLING'scher Lösung titrirt (FAULENBACH, *H.* 7, 520). Die erforderliche Diastaselösung bereitet man durch Zerstossen von $3^1/_2$ kg Grünmalz, Zusatz von 2 l Wasser und 4 l Glycerin. Man lässt das Gemisch, unter Umrühren, acht Tage stehen und filtrirt dann (STUTZER, *H.* 7, 512). — 5 g der in einer Kaffemühle zerriebenen Substanz durchtränkt man mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) und fügt 20—25 ccm Aether hinzu. Das häufig geschüttelte Gemisch wird dekantirt und der Rückstand drei- bis viermal mit Aether gewaschen und dann mit 80—90 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,90) übergossen. Man hält das Gemisch, unter häufigem Schütteln, einige Stunden lang bei 35—38° und dekantirt dann durch dasselbe Filter. Der Rückstand wird einige Male mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) von derselben Temperatur gewaschen. Alle Substanz wird in ein Becherglas gespritzt und mit etwa $^1/_2$ l Wasser übergossen, nach 24 Stunden abfiltrirt und wiederholt mit Wasser von 35—38° gewaschen. Man bringt nun den Niederschlag durch eine Bürste und eine Spritzflasche mit feinem Strahl in ein Becherglas, mit im Ganzen etwa 40—45 ccm Wasser, erhitzt einige Minuten lang im Wasserbade, unter Umrühren, lässt auf 62—63° erkalten und giebt 0,025—0,035 g Diastase, gelöst in wenig Wasser, hinzu. Sobald die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird, hält man das Gemisch noch eine Stunde lang bei 62—63°, kocht dann 8—10 Minuten lang, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heifsem Wasser. Das Filtrat wird auf 100 ccm gebracht und darin die Maltose durch CuO und das Dextrin polarimetrisch bestimmt. Die erforderliche Diastase bereitet man durch Uebergiefsen von fein gemahlenem, hellem Gerstenmalz mit Wasser, mehrstündiges Stehenlassen und Auspressen. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung wird so lange mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83) gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit milchig erscheint. Der Niederschlag wird abfiltrirt, erst mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86—0,88 und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, scharf abgepresst und über H_2SO_4 getrocknet (SULLIVAN, *Soc.* 45, 2). Bestimmung der Stärke: MÄRCKER, *Fr.* 24, 617; SOXHLET, *Fr.* 24, 618.

Technische Bestimmung der Stärke mittelst BLOCH's Feculometer: *Fr.* 13, 337; BONDONNEAU, *Fr.* 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln durch Ermittelung des spec. Gew.: STOHMANN, *J.* 1870, 1188. Tabellen zur Berechnung des Stärkegehaltes aus dem spec. Gew.: HEIDEPRIEM, *Fr.* 17, 233; MÄRCKER, *Fr.* 20, 573.

Gehalt der Stärke an:

	H_2O	Stärke	Albuminate
Kartoffeln[1] . .	68,64—71,64	20,61—23,52	2,12
Weizen . . .	—	58—68	12—20
Mais	11,5—13,2	50—54,8	8,7—12
Reis	12,5—14,6	70—75	7,5—8,7
Rosskastanie .	41,8	28	—

Zusammensetzung der käuflichen Stärke: Analysen 1, 2, 5, 6, 7: WOLF, *J. pr.* 71, 86; 4: SALOMON, *J. pr.* [2] 26, 326; 7: SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 94; 8: SALOMON, *J. Th.* 1881, 86; 9: L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 314:

	Kartoffelstärke			Reisstärke	Weizenstärke				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Stärke . . .	81,5	83,6	76,40	82,84	83,9	81,3	79,6	77,40	78,70
Wasser . . .	17,8	15,4	22,98	15,84	14,5	17,4	14,2	22,98	26,14
Albuminate .	—	—	} 0,25	—	0,1	—	1,8	} 0,25	} 1,10
Cellulose u. s. w.	0,5	0,5		0,70	1,4	1,2	3,8		
Asche . . .	0,2	0,5	0,27	0,61	—	—	0,6	0,27	0,06

Anwendungen der Stärke. Zum Stärken der Wäsche. Maisstärke hat ein gröfseres Steifungsvermögen als Weizenstärke und diese wieder ein gröfseres als Kartoffelstärke. Kartoffelstärkekleister ist minder haltbar als Weizenstärkekleister (WIESNER, *D.* 190, 154). Zu Buchbinderkleister. Zum Appretiren und Glätten von Zeugen; als

[1]) MARKE, *J.* 1877, 1175.

Verdickungsmittel der Beizen und Farben beim Zeugdruck; zur Weberschlichte; in der Papierfabrikation; zum Bestreuen der Formen in der Metallgiefserei. Zur Darstellung von Sago, Stärkesyrup, Dextrin. Als Nahrungsmittel (Kartoffelmehl). Zur Darstellung von Nudeln, Maccaroni u. s. w. wird sehr kleberreiches Weizenmehl (oder auch mit Kleber vermischtes Reis- oder Kartoffelmehl) mit Wasser zum Teig angerührt und durch Formen gepresst. — Der Puder ist fein gepulvertes und gesiebtes Kartoffelstärkemehl.

Verbindungen der Stärke. $C_{24}H_{40}O_{20}.NaOH$. *Darstellung.* Man zerreibt 5 g Stärke mit 50 g H_2O, giebt die Lösung von 0,5 g Natrium in 10 ccm Alkohol hinzu, fällt die Lösung mit Alkohol von 95 % und reinigt den Niederschlag durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 289). — Amorphes Pulver. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. Verliert, beim Kochen mit Wasser, Natron. — $C_{24}H_{40}O_{20}.KOH$. Gleicht der Natronverbindung und ist nur in kaltem Wasser etwas löslicher als diese. — Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entsteht ein kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, *A.* 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit Baryt einen Niederschlag. — $C_6H_{10}O_5.PbO$. Durch Fällen von heifs bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, *Berz. Jahresb.* 18, 325; MULDER und BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 19, 436). — $C_{30}H_{64}O_{32}.4SnO_2$ (?). Beim Zusammenreiben von Stärke mit Zinnchloridlösung und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, *J.* 1856, 672). Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in SnS_2 und einen in Wasser leicht löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird. — $C_{24}H_{56}O_{28}.7SnO_2$. Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchlorürlösung auf 100° und Fällen der Lösung mit Alkohol (PAYR).

Nitrostärke $C_{12}H_{19}NO_{12} = C_{12}H_{19}(NO_3)O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim Lösen von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BRACONNOT, LIEBIG, *A.* 7, 249; PELOUZE, *A.* 29, 38; BUYS, *A.* 45, 47). — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck oder Stofs. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. Aus diesem Gemenge wird durch schwache Kalilauge ein Theil gelöst (BUYS).

Dinitrostärke $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$. Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form (BÉCHAMP, *J.* 1862, 469).

a. Unlösliche Form. *Darstellung.* Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit 5—8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbflüssigen Masse 20 bis 30 Thle. Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessig und 1 Thl. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. — Unlöslich in Alkohol (von 95 %), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht in Eisessig.

b. Lösliche Form. *Bildung.* Bei der Einwirkung von 10—12 Thln. rauchender Salpetersäure auf 1 Thl. Stärke bei 20°. — Unlöslich in Alkohol (von 95 %), löslich in Alkoholäther, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198—200°.

Als BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34°, statt bei 20°, vor sich gehen liefs, erhielt er auch in Alkohol (95 %) lösliche Dinitrostärke. Wahrscheinlich dasselbe Präparat stellte REICHARDT (*B.* 8, 1020) dar, durch Lösen von „löslicher Stärke" (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

Tetranitrostärke $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$ entsteht gleichfalls in zwei isomeren Formen, durch Lösen von 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrirten und abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). — Die eine Modifikation löst sich in Alkohol (von 95 %), die andere in Aetheralkohol. Beide sind weniger beständig, als Dinitrostärke und explodiren bereits bei etwa 175°. Tetranitrostärke löst sich theilweise in kaltem Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper liefernd.

Alle Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche Stärke übergeführt (BÉCHAMP).

Stärkeschwefelsäure. *Bildung.* Beim Mengen von Stärke mit koncentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit $BaCO_3$ (BLONDEAU, *A.* 52, 416; FEHLING, *A.* 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärkeschwefelsäure eine andere Zusammersetzung. FEHLING fand dieselbe = $C_6H_{12}O_6(SO_3)$ (bei zwölfstündiger Einwirkung), $C_8H_{14}O_7(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{10}H_{16}O_8(SO_3)$ (nach drei Stunden), $C_{12}H_{20}O_{10}(SO_3)$ (nach 24 Stunden), $C_{14}H_{24}O_{12}(SO_3)$ (nach 48 Stunden), $C_{16}H_{26}O_{13}(SO_3)$ (nach 48 Stunden und mit mehr Schwefelsäure), $C_{18}H_{30}O_{15}(SO_3)$ (nach 72 Stunden), $C_{20}H_{32}O_{16}(SO_3)$ (nach 60 Stunden), $C_{22}H_{38}O_{19}(SO_3)$ (nach $1\frac{1}{2}$ Stunden). Die freie Säure krystallisirt nicht, ist sehr hygroskopisch und fällt weder

Baryum- noch Bleisalze. Die Salze krystallisiren nicht. Die wässerige Lösung der freien Säure fängt schon bei 20—25° an in Schwefelsäure, Dextrin und Glykose zu zerfallen.

Die Stärke verhält sich, beim Behandeln mit Vitriolöl, ganz wie die Cellulose (s. S. 860) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 728). Auch hier entstehen je nach der Menge H_2SO_4, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung, Sulfonsäuren von der Formel $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4)_x$. Nur sind in diesem Falle alle Sulfonsäuren rechtsdrehend und zwar um so stärker je niedriger die Temperatur war und je kürzer die Dauer der Einwirkung. Die freien Säuren und ihre Salze zeigen gleiche Löslichkeit in Wasser und verhalten sich auch gegen Alkohol und beim Kochen mit Wasser auf gleiche Weise. Beim Kochen der freien Sulfonsäuren mit Alkohol wird aller Schwefel als H_2SO_4 ausgeschieden und es fällt ein Körper $C_6H_{10}O_5$ aus.

Triacetylstärke $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Stärke und Essigsäureanhydrid bei 140° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien verseift, unter Regeneration von Stärke. Geht bei 160° in das isomere Triacetyldextrin über.

Stärke und Acetylchlorid: MICHAEL, *Am.* 5, 359.

3. Amylane $C_6H_{10}O_5$.

1. α-Amylan. *Vorkommen.* Findet sich, neben β-Amylan, im Weizen, Roggen und in der Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 41, 24). Gerste hält 2% α-Amylan und 0,3% β-Amylan; Weizen und Roggen halten 0,05—0,1% α- und 2—2,5% β-Amylan. — *Darstellung.* Fein gepulverte Gerste wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) bei 40° erschöpft, der Rückstand möglichst von Alkohol befreit und dann wiederholt mit (10 bis 12 Thln.) Wasser bei 35—38° digerirt, so lange noch etwas ausgezogen wird. Die filtrirte wässerige Lösung wird eingedickt und, nach dem Erkalten, mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83—0,84) ausgefällt. Den Niederschlag wäscht man mit schwachem Alkohol (spec. Gew. = 0,88), dann mit starkem (spec. Gew. = 0,82) und zuletzt mit absolutem und trocknet ihn über H_2SO_4. Durch kaltes Wasser wird ihm β-Amylan entzogen. Das ungelöste α-Amylan lässt man einige Tage mit fünfprocentiger Salzsäure stehen, wäscht es dann mit kaltem Wasser und löst es in heifsem Wasser. Die filtrirte Lösung wird koncentrirt und dann mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83), der 3—4% Salzsäure enthält, gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86 und dann mit absolutem Alkohol. Er wird dann noch einige Male der gleichen Behandlung mit kaltem Wasser, fünfprocentiger Salzsäure u. s. w. unterworfen.

α-Amylan ist, nach dem Trocknen, eine halbdurchsichtige, hornartige Masse, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt und löst sich in heifsem Wasser. Die Lösung ist linksdrehend; $\alpha_j = -24°$. Geht beim Erhitzen mit fünfprocentiger Schwefelsäure direkt in Glykose über.

2. β-Amylan. *Darstellung.* Siehe α-Amylan. Die Lösung des β-Amylans wird eingedampft, mit HCl übersättigt und mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) gefällt. Der Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Durch Lösen in Wasser wird dann noch etwas α-Amylan abgeschieden.

Löslich in kaltem Wasser. Linksdrehend $\alpha_j = -73°$; nach dem Kochen mit Kalkmilch ist $\alpha_j = -144°$. Geht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 quantitativ in einen Zucker $C_6H_{12}O_6$ über, der das gleiche Drehungsvermögen wie Glykose besitzt, aber nicht krystallisirt.

4. Jnulin $C_{12}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* Meist in Wurzeln; in der Wurzel von Inula Helenium (VAL. ROSE), von Dahlien (Dahlia pinnata, Cichorium intybus, Helianthus tuberosus, Taraxacum officinale . .), namentlich im Herbste. Die Wurzel von Taraxacum officinale enthielt (bei 100°) getrocknet 2% im März und 24% im Oktober; die Wurzel von Inula Helenium hielt im Mai 27,5% und Ende September 44% Inulin (DRAGENDORFF, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinien, im holzigen Stamme von Musschia, in den beblätterten Stengeln von Stylidium suffructicosum, in den kriechenden, grünen Stengeln von Selliera radicans (KRAUS, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das Inulin vollständig (PRANTL, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 126). Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt nur im gelösten Zustande beobachtet worden. — *Darstellung.* Die geriebenen Dahlienknollen werden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt man und bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung Nach dem Aufthauen wird der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Gefrieren gebracht. Man

wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das Inulin erst mit sehr verdünntem, später mit 93procentigem Alkohol (KILIANI, *A.* 205, 147). Stark schleimhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch Bleiessig, entbleit das Filtrat durch H_2S, dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol (DRAGENDORFF).

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Inulin schmilzt bei 160°, dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, *J.* 1870, 850). Spec. Gew. (wasserfrei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Verbrennungswärme für 1 g = 4,070 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 291). Sehr hygroskopisch; hält lufttrocken 10—11% Wasser, das im Vakuum, über H_2SO_4, nur unvollständig entweicht. Bei 100° hat das Inulin die konstante Zusammensetzung $3C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ (KILIANI). Doppeltbrechend. 100 ccm einer wässerigen Lösung halten bei 0° 0,01 g, bei 14° 0,02 g, bei 30° 0,27 g, bei 60° 1,57 g, bei 80° 4,0 g, bei 100° 36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlöslich in Alkohol (Alkohol von 98% löst bei 16° 0,023% Inulin) (DRAGENDORFF, *J.* 1869, 748). Beim Erkalten einer heifsgesättigten, wässerigen Inulinlösung setzt sich nur ein Theil des Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheidet sich eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wässerige Lösung ist linksdrehend (= — 34,42° für den gelben Strahl DRAGENDORFF; $[\alpha]_D$ = — 36,57° LESCOEUR, MORELLE, *Bl.* 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 100° langsam, durch Säuren rasch in Lävulose über (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin und Lävinulin (DRAGENDORFF).

Inulin wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glykolsäure und (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak, ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, *J.* 1857, 247); löst sich allmählich in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21). Löst sich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, *J.* 1847/48, 795; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr wenig auf Inulin ein.

Quantitative Bestimmung des Inulins. Die inulinhaltigen Pflanzentheile werden mit Wasser ausgekocht, die Auszüge koncentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85—98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Lävulose durch FEHLING'sche Lösung (DRAGENDORFF, *J.* 1872, 929).

$Na.C_{12}H_{19}O_{10}$. *Darstellung.* Wie bei dem Natriumsalz der Stärke (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 305). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $1H_2O$ (?). — Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von CO_2 nicht zerlegt wird. Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf 150° wird viel Gährungsmilchsäure gebildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit ammoniakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. ($C_{24}H_{36}O_{18}.3PbO$ — $C_{24}H_{42}O_{21}.5PbO$ PARNELL, *A.* 39, 213; CROOCKEWIT, *A.* 45, 188). Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, *A.* 28, 278).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERER, *A.* 160, 82.

Triacetat $C_{18}H_{26}O_{13} = C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$. *Bildung.* Durch Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während 1/4 Stunde. — Amorphe, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Bei 1/4 stündigem Kochen von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Linksdrehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. Unterwirft man Inulin aus Alantwurzel der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen Eigenschaften, der aber **Pentacetat** $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ ist.

Hexacetat $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Bei 1/2 stündigem Kochen von 1 Thl. Dahlieninulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alantinulin entsteht, unter diesen Umständen, ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat** $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$.

Erhitzt man Dahlieninulin mit 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160°, so entstehen zwei **Tetracetate** eines **Inulinanhydrides** $C_{12}H_{12}(C_2H_3O)_4O_8$, die beide rechtsdrehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. Die unlösliche Modifikation giebt, bei der Verseifung mit Natron, eine harzige Masse $C_{12}H_{16}O_8$, die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alantinulin giebt mit Essigsäureanhydrid bei 160° im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält als Alant-

inulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESCOEUR und MORELLE (*Bl.* 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den aus verschiedenem Material bereiteten Acetylverbindungen wahrzunehmen.

Metinulin $C_6H_{10}O_5$ (?). *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5—6 Thln. Wasser, zehn Stunden lang, im Autoklaven auf 100° und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85 %). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50 %) gewaschen, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und der wässerige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält sich ganz wie Inulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht beim Kochen mit Wasser rasch in Lävulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin.)

Lävinulin $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40—50 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser im Rohr auf 100° und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85—88 %), wodurch Inulin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol ab, verdunstet den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das 5—6fache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem Wasser, die Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Lävulose über, schon beim Erhitzen mit Wasser.

Identisch mit Lävulin (?). Vielleicht ist Lävinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi, das DUBRUNFAUT (*J.* 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (*Bl.* 7, 262) in den Topinambourknollen (von Helianthus tuberosus) auffanden.

Pyroinulin $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Inulin auf 165° (PRANTL). Man löst das Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet das Filtrat. — Gummiartig. Schmeckt sehr süfs. Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (von 90 %). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Lösliches Inulin (Inuloïd). *Vorkommen.* Soll nach POPP (*A.* 156, 190) in den unreifen Knollen der Dahlien, Helianthus tuberosus u. s. w. enthalten sein. — Es besitzt alle Eigenschaften des Inulins (lufttrocken = $C_6H_{10}O_5.H_2O$) und zeigt nur eine gröfsere Löslichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von 18—20° lösen 0,985 Thle. Inulin (vgl. S. 874) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung $C_6H_{10}O_5.BaO$ gefällt. Inuloïd löst sich in basisch-schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung scheidet beim Kochen einen grünblauen Niederschlag $C_6H_{10}O_5.CuO$ aus. — In koncentrirter Schwefelsäure löst sich Inuloïd unter Bildung von **Inuloïdschwefelsäure**; bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten.

5. Glykogen $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Konstant in der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser (BERNARD, *J.* 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glykose Inulin, Glycerin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber beim Eingeben von Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *J. Th.* 1876, 204). Im Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden während der ersten Entwickelungsperiode des Fötus; in grofser Menge (bis zu 50 % der Trockensubstanz) im Gewebe der Lungen und den freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos u. s. w. (M'DONNEL, *J.* 1863, 651; 1864, 656). In den Mollusken und Crustaceen (Austern halten 9,5 % der Trockensubstanz an Glykogen) (BIZIO, *Z.* 1866, 222; *G.* 11, 232). In den Muskeln (NASSE, *H.* 3, 200). (Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin" [LIMPRICHT, *A*, 133, 294] verdankte seine Entstehung wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches.) Nach dem Tode verschwindet das Glykogen sehr rasch aus der Leber (vgl. KÜLZ, *J. Th.* 1880, 90). Verbreitung in den Katzenmuskeln: BÖHM, *J. Th.* 1880, 87. In Epithelien (SCHIELE, *J. Th.* 1880, 91). Bei ruhenden Muskeln nimmt der Glykogengehalt der Leber zu, bei starker Arbeit schwindet der Glykogengehalt (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 98). In vielen Pilzen (Peziza vesiculosa) (ERRERA, *Dissertation.* Brüssel 1882, S. 76), in allen Mucorineen (ERRERA, *Bl. acad. belge* [3] 4, 451), in den Basidiomyceten (ERRERA, *Mém. acad. belge* [1885] 37). In der Hefe (ERRERA, *C. r.* 101). — *Darstellung.* Die in kleine Stücke zerschnittene Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht; am besten im Digestor (BÖHM, *J. Th.* 1880, 86). Die erkalteten wässerigen Auszüge werden, zur Abscheidung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen durch Alkohol, wäscht es erst mit Alkohol von 60—61 % (bei quantitativen Bestimmungen unter Zusatz von Eisessig), dann mit Alkohol von 95 %, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, *J.* 1871, 843). Das Ausziehen der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (*Fr.*, 14, 227) räth daher, die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu

zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren und dann wie oben zu verfahren. — Die wässerigen Leberabkochungen werden, während des Kochens, mit einer gesättigten $ZnCl_2$-Lösung zur Abscheidung von Eiweifs versetzt. Das Filtrat vom entstandenen Niederschlage wird eingeengt und mit 60procentigem, mit HCl schwach angesäuertem, Alkohol gefällt. Das Glykogen wird mit immer stärkerem Alkohol gewaschen und nöthigenfalls noch einmal gelöst und gefällt. Es ist stickstoff- und aschenfrei (ABELES, *J. Th.* 1881, 58; vgl. *J.* 1879, 952). — Man kocht die gehörig zerkleinerte Leber wiederholt mit Wasser aus, unter Zusatz von etwas Kalilauge, neutralisirt den wässerigen Auszug, erhitzt zum Sieden und fällt durch wenig neutrales Zinkacetat das Albumin aus. Der Niederschlag wird filtrirt und mit heifsem Wasser gewaschen. Das Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade, giebt genügend koncentrirte Eisenchloridlösung hinzu und dann tropfenweise koncentrirte Sodalösung, bis alles Eisen ausgefällt ist. Man filtrirt rasch ab, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser und löst ihn, auf dem Wasserbade, in koncentrirter Essigsäure. Die Lösung wird gut abgekühlt, mit koncentrirter HCl versetzt bis Gelbfärbung erfolgt, und dann in Alkohol gegossen. Der gefällte Niederschlag ist fast reines Glykogen. Man kann ihn nochmals in Essigsäure lösen und mit HCl und Alkohol fällen (LANDWEHR, *H.* 8, 167).

Quantitative Bestimmung. Man verfährt nach LANDWEHR, wäscht den Niederschlag von Glykogen mit absolutem Alkohol und trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4, dann bei 100° und schliefslich bei 120°. Annähernde Zahlen erhält man auch durch Analyse des Eisenoxydniederschlages (LANDWEHR, *H.* 8, 171). — Verfahren von KRATSCHMER u. A.: *Fr.* 20, 594.

Weifses Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, *J.* 1858, 570); entspricht bei 100° der Formel $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (KÜLZ, BORNTRÄGER, *J. Th.* 1880, 80). Das über Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (BIZIO, *Z.* 1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die auf Zusatz von Essigsäure klar wird (GORUP, *A.* 118, 228). Die wässerige Lösung ist rechtsdrehend (BRÜCKE). In wässeriger Lösung und bei einem Procentgehalt von 0,15—1 ist $[\alpha]_D =$ 211° (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 81); = 226,7° (BÖHM, HOFMANN, *J. Th.* 1877, 67); = 213,3° (LANDWEHR). Unlöslich in Alkohol. Reines, salzfreies Glykogen wird aus einprocentiger, wässeriger Lösung, durch Alkohol, nicht gefällt, wohl aber salz- (oder asche-) haltiges. Für die Fällung von 1 g Glykogen in 100 ccm Wasser durch absoluten Alkohol genügen 2 mg Kochsalz (KÜLZ, *B.* 15, 1300). Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun (BRÜCKE). Geht bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd in Glykogensäure $C_6H_{13}O_7$ über. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe (BERNARD), geht aber durch Diastase, Pankreas, Speichel, Blut u.s.w. in Glykose über. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1859, 627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glykose gebildet. Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und wenig Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtenstarre Leber hält Maltose und Glykose (M., M.). Nach SEEGEN und KRATSCHMER (*J. Th.* 1880, 83) und KÜLZ (*J. Th.* 1880, 90) besteht der Leberzucker ausschliefslich aus Glykose. Bei der Einwirkung von Blut auf Glykogenlösung wird Achrooglykogen gebildet, welches dasselbe Drehungsvermögen wie Glykogen besitzt, sich aber mit Jod nicht roth färbt (BÖHM, F. HOFMANN, *J. Th.* 1879, 49).

$Ba.C_{18}H_{30}O_{16}$. *Darstellung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Barytwasser (ABELES, *J. Th.* 1881, 58). — $Pb.C_{12}H_{18}O_{10}$. *Bildung.* Durch Fällen von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 1867, 607).

Nitroglykogen $C_{12}H_{19}(NO_2)O_{10}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dinitroglykogen in kalter koncentrirter Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 634). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Kalilauge und Salzsäure. Löst sich in Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper liefernd.

Dinitroglykogen $C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Glykogen, unter Eiskühlung, abwechselnd mit rauchender Salpetersäure und dann mit Vitriolöl, bis im Ganzen 4½ Thle. HNO_3 und 10½ Thle. H_2SO_4 verbraucht sind. Dann fällt man mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 626). — Pulver oder knollige Stücke. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich an der Sonne oder durch Erwärmen auf 80—90°: verpufft beim Erhitzen. Löst sich in koncentrirter Salpetersäure; aus der Lösung wird durch Wasser Mononitroglykogen gefällt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht ein FEHLING'sche Lösung reducirender Körper. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei ein Dextrin $C_6H_{10}O_5$ liefernd, das sehr wenig CuO reducirt, von Mundspeichel rasch in Zucker übergeführt wird und ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = + 194,0°$ besitzt.

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Aus Glykogen und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 155° ((SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückbildung von Glykogen (?).

6. Verbindung $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$. *Vorkommen.* In der Lunge und den Auswürfen der Phtysiker (POUCHET, *J.* 1883, 1446), — Krystallisirt. Verliert bei 120° 1 H_2O. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol, Aether und in Kohlenwasserstoffen. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung, nach dem Kochen mit verdünnten Säuren.

7. Achrooglykogen. *Vorkommen.* In der Weinbergsschnecke; begleitet das aus dieser dargestellte Mucin (LANDWEHR, *H.* 6, 75).

Amorphes Pulver. Geht beim Trocknen in eine gummiartige Modifikation über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung opalisirt stark. Wird nicht gefärbt durch Jod. Wird beim Kochen mit Kalilauge leicht zersetzt und gebräunt. Löst Kupferoxyd mit blauer Farbe, reducirt es aber nicht beim Kochen. Wird nicht gefällt durch Kalkwasser oder Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Wird durch Diastase, Speichel und beim Kochen mit Säuren in Dextrin und Glykose übergeführt.

8. Paramylum $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In einer Infusorienart (Euglena viridis Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, losen und schaumigen Schichten bedeckt (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Mikroskop sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man giefst die mit viel Wasser angerührten Euglenen durch ein feines Drahtsieb und behandelt sie nacheinander mit Aether, Alkohol und einem kochenden Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und giefst sie durch ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt.

Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Ammoniak. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch CO_3, und Alkohol fällbar. Wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert, geht aber beim Kochen mit rauchender Salzsäure in gährungsfähigen Zucker (Glykose?) über. Liefert mit Salpetersäure viel Oxalsäure. Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$ (HABERMANN, *A.* 172, 14). Färbt sich nicht mit Jodlösung. Wird von Diastase nicht angegriffen.

E. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nur stark aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen sie keine Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Aschenanalysen der käuflichen Gummisorten: LÖWENTHAL, HAUSMANN, *A.* 89, 112.

1. Arabin, Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$ (siehe Metapektinsäure). *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der aus der Rinde verschiedener Acacien (wesentlich Acacia Verek, Guill. et Perott.) ausfliefsenden arabischen Gummis (Nordafrika, Senegambien). In den Runkelrüben, gröfstentheils oder ganz in unlöslicher Form, als Metaarabinsäure (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). Im Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse's Phytochemische Untersuchungen, Leipzig* 1880, S. 72). Im Gummi der Pflaumenbäume (?). In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebses hat STAEDELER (*A.* 111, 26) ein arabinsäureartiges Gummi aufgefunden. — *Darstellung.* Das arabische Gummi ist ein wechselndes Gemenge von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erstere geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in krystallisirte Arabinose über, das rechtsdrehende Gummi liefert hiebei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gemisch, in welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr rechtsdrehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose (SCHEIBLER). Das käufliche arabische

Gummi enthält 17% Wasser und 3% Asche (GUERIN, *A.* 4, 249), fast gänzlich aus den Carbonaten von Kali, Kalk und Magnesia bestehend.

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen Rüben werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol (85 bis 90%) macerirt. Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird hierauf in kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflüchtigen) und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt man das Arabin. Versetzt man die koncentrirte, wässerige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, zunächst mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle Aschenbestandtheile enthalten (SCHEIBLER). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem Gummi Arabin darstellen (NEUBAUER, *J.* 1854, 624; *A.* 102, 105), so erhielte man natürlich nur eine Gemenge von rechts- und linksdrehendem Arabin.

Amorph. Verbrennungswärme für 1 g = 4,004 Cal (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 289). Feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer und zerlegt kohlensaure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung des reinen Arabins wird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung (NEUBAUER). Linksdrehend $[\alpha] = -98,5^0$ (SCHEIBLER, *B.* 1, 59). Das bei 100^0 getrocknete Arabin besitzt die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist aber unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlaichartig aufquillt (NEUBAUER; GÉLIS, *J.* 1857, 496). Es ist nunmehr in Metaarabinsäure übergegangen. Auf Zusatz von Kalilauge oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung, und die erhaltene Flüssigkeit zeigt alle Reaktionen des Arabins. Die Umwandlung von Arabinsäure in Metaarabinsäure erfolgt auch beim Vermischen einer koncentrirten Arabinlösung mit koncentrirter Schwefelsäure. Arabin verliert bei 150^0 nichts an Gewicht (GÉLIS).

Bei der trocknen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und wenig Metaceton erhalten (FREMY, *A.* 15, 281). Beim Schmelzen mit Kali werden dieselben Produkte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122), daneben auch noch Bernsteinsäure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin); beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine flüssige Säure (Zuckersäure?) (GUERIN, *A.* 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 4) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Die rechtsdrehenden Sorten des käuflichen arabischen Gummis liefern weniger Schleimsäure als die linksdrehenden (KILIANI, *B.* 15, 35). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose $C_6H_{12}O_6$ und Arabinosesäuren (s. u.). Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst die isomere Cerasinose. Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt. (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, *A.* 111, 26). Auf Zusatz von wenig Kupfersulfat und überschüssigem Natron giebt eine Gummilösung, nicht wie Dextrin, eine klare, blaue Flüssigkeit, sondern einen blauen, etwas gallertartigen Niederschlag von arabinsaurem Kupfer, der sich beim Kochen nicht verändert. Aus FEHLING'scher Lösung reducirt Arabin, erst nach einigem Kochen, Kupferoxydul. Verhält sich gegen Kupferacetat wie Dextrin (s. d.).

Ein Gemisch von arabinsaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht unlöslich unter Bildung von arabinsaurem Kalichromoxyd (EDER, *J. pr.* [2] 19, 299). Arabin (oder arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein vertheilte Körper anhaltend in Suspension und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung mit Bleiacetat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (Anwendung des Gummis zur Darstellung von Tinte.) Die Krystallisation leicht löslicher Körper (z. B. Zucker) wird durch Gegenwart von „Gummi" verhindert oder sehr verlangsamt.

Verbindungen mit Basen: NEUBAUER, *J.* 1854, 624. — $K_2O.(C_{12}H_{22}O_{11})_3$ (bei 100). — $CaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100^0). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Fällen mit Alkohol. — $CaO.6C_{12}H_{20}O_{10}$. — $CaO.C_{12}H_{20}O_{10}.2C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100^0). (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). — $BaO.2C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100^0). — $2PbO.3C_{12}H_{20}O_{10}$ (bei 100^0). — $CuO.C_{12}H_{20}O_{10}.C_{12}H_{22}O_{11}$ (HECKMEIJER).

O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 54) ertheilt der linksdrehenden ($\alpha_j = -27^0$) Arabinsäure die Formel $C_{89}H_{142}O_{74}$. Durch Neutralisation derselben mit Kalk oder Baryt entstehen die Salze $C_{89}H_{142}O_{74}.CaO$ und $C_{89}H_{142}O_{74}.BaO$. Beim Kochen dieser Aarbinsäure mit verdünnter H_2SO_4 erfolgt eine allmähliche Spaltung, unter Bildung von isomeren Arabi-

nosen $C_6H_{12}O_6$ und verschiedenen Arabinosesäuren. Zunächst entstehen α-Arabinose und α-Arabinosesäure: $C_{89}H_{142}O_{74} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{83}H_{132}O_{69}$. Die α-Arabinosesäure zerfällt weiter in α- oder β-Arabinose und β-Arabinosesäure. $C_{83}H_{132}O_{69} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{77}H_{122}O_{64}$. Aus der β-Arabinosesäure entstehen dann noch Arabinosen $C_6H_{12}O_6$ und Säuren $C_{71}H_{112}O_{59}$, $C_{41}H_{68}O_{37}$, $C_{35}H_{58}O_{32}$, $C_{29}H_{48}O_{27}$ und $C_{23}H_{38}O_{22}$.

Gummi arabicum. Die beste Sorte kommt von Kordofan. Die nächstbeste Sorte ist das Senegalgummi aus Senegambien; es enthält nur Arabin (RHEM, *J.* 1875, 826). „Ostindisches Gummi" (Feroniagummi) stammt nicht von einer Acacie, sondern von Feronia elephantum Corr. Es enthält Arabin, Bassorin und Metarabin (RHEM). Es steht in seinen Eigenschaften dem Gummi arabicum nicht nach.

Anwendungen des arabischen Gummis. Die feineren Sorten werden zur Liqueurfabrikation verwendet, zu Appreturen und in der Medicin (Oelemulsionen, Pasten u. s. w.) Geringere Sorten dienen als Klebemittel, in der Zeugdruckerei, zur Darstellung von Tinte. ...

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$ (?). *Bildung.* Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchender Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph.

Tetranitrat $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in 5 Thln. kalter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle. H_2SO_4 hinzu und fällt mit Wasser (BÉCHAMP). — Amorph.

Tetracetylarabin $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$. *Bildung.* Aus Gummi arabicum und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 150° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 265. — Amorph, in Wasser unlöslich. Giebt mit Alkalien wieder lösliches Gummi.

Hexacetylarabin $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$. *Bildung.* Aus arabischem Gummi und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 180° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt dem Tetracetylderivat.

Metaarabinsäure (Cerasin). *Vorkommen.* Der in Wasser unlösliche Bestandtheil des Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, *J.* 1860, 504). In den Runkelrüben (SCHEIBLER, *B.* 6, 612). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Arabinsäure auf 100° (NEUBAUER; GELIS, *J.* 1857, 496). Beim Schütteln von koncentrirter wässeriger Gummilösung mit koncentrirter Schwefelsäure (FREMY, *J.* 1860, 503). Bedingungen der Umwandlung von Arabin in Metaarabinsäure: BARFOED, *J. pr.* [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in Wasser. Quillt in Wasser froschlaichartig auf. Geht beim Erwärmen mit Alkalien oder alkalischen Erden in Arabinsäure über.

2. Par-Arabin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In Runkelrüben, Möhren (REICHARDT, *B.* 8, 808). Die aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar (aus Seealgen und Tangen bereitet) besteht aus Pararabin (?) (REICHARDT, *B.* 8, 808; vgl. Gelose). — *Darstellung.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstand mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann dirigirt man den Pressrückstand mit einprocentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol.

Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Arabinsäure über. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht kein Zucker. Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. — $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + {}^3/_2H_2O$. — $Pb.C_{24}H_{42}O_{22}$.

3. Gelose $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Im Agar-Agar (in China aus Seealgen und Tangen bereitete Pflanzengallerte). In Gelidium corneum; in Plocaria lichenoides (PAYEN, *J.* 1859, 562). Identisch mit Pararabin (s. oben) (?). — *Darstellung.* Die Pflanze Gelidium wird nach einander mit kalter verdünnter Salzsäure, Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und Wasser behandelt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei beim Erkalten die Gelose sich als durchscheinende Gallerte ausscheidet. — Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Eine Lösung in 500 Thln. siedenden Wassers erstarrt beim Erkalten gallertartig. Die Lösung in säurehaltigem, siedendem Wasser gelatinirt nicht beim Erkalten (MORIN, *J.* 1880, 1010). Die Lösung in säurehaltigem, kaltem Wasser ist linksdrehend; bei längerem Erwärmen wird sie rechtsdrehend. Gelose liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° einen Huminkörper und eine linksdrehende, FEHLING'sche Lösung stark reducirende Substanz (PORUMBARU, *J.* 1880, 1011).

Nach R. BAUER (*J. pr.* [2] 30, 375) geht Agar-Agar, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Galaktose über.

4. Galaktin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Samen der Leguminosen; die Schale des Luzernesamens hält bis zu 42% Galaktin (MÜNTZ, *Bl.* 37, 409).

Nierenförmige, durchscheinende Masse. Quillt in Wasser auf und löst sich langsam. Stark rechtsdrehend. Liefert, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, Galaktose und einen nicht krystallisirbaren Zucker.

Identisch mit Gelose?

5. Gährungsgummi (Dextran, Viskose). $C_6H_{10}O_5$ (bei 130°). *Vorkommen.* In den unreifen Runkelrüben (SCHEIBLER, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol. f.* 1875, p. 790). — *Bildung.* Bei der Milchsäuregährung des Rohrzuckers, neben Milchsäure und Mannit. Ensteht hierbei durch die Wirkung der Bakterie Leuconostoc mesenteroides (TIEGHEM, *Jahresb. der Agrikulturchemie, f.* 1879, S. 544). Entsteht nicht bei der schleimigen Gährung von Invertzucker, Glykose oder Lävulose (BÉCHAMP, *J. Th.* 1881, 85). — *Darstellung.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (BRÜNING, *A.* 104, 197). — Der bei der „schleimigen" Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit Dextran (NÄGELI, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsmethoden (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abgeschieden, die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweise löst. Die Kalklösung wird, nach dem Sättigen mit CO_2, auf dem Wasserbade koncentrirt, mit HCl angesäuert und mit Alkohol gefällt (SCHEIBLER). — Findet sich oft in grofser Menge in der Melasse und wird daraus gewonnen durch Versetzen von 200 bis 300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HCl und Zumischen von Alkohol (SCHEIBLER).

Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkohol als elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmeckt fade. Stark rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 223°$. Die koncentrirte wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt und giebt mit FEHLING'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure langsam in Gylkose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure. Wird von Speichel und Invertin nicht verändert. Wird durch Jod nicht gefärbt. Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der unlöslichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe in die lösliche Form über.

6. Lävulan $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In der Rübenzuckermelasse (LIPPMANN, *B.* 14, 1509). — *Darstellung.* Abfalllauge, vom STEFFEN'schen Verfahren der Melasseentzuckerung, scheidet, bei längerem Stehen in der Kälte, eine Gallerte ab, die man mit Kalkmilch kocht. Die filtrirte Lösung wird mit CO_2 behandelt, eingedampft und mit Alkohol und Salzsäure gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol.

Amorph. Das rohe Lävulan ist in Wasser unlöslich, das aus der Kalklösung gefällte wasserhaltige löst sich sehr leicht zur klebrigen Flüssigkeit. Wird dem wasserhaltigen Lävulan durch absoluten Alkohol alles Wasser entzogen, so löst es sich nur in heifsem Wasser, und die Lösung (selbst von 1 Thl. Lävulan in 200 Thln. H_2O) gesteht beim Erkalten zur steifen Gallerte. Durch einstündiges Kochen verliert die Lösung die Eigenschaft, zu gelatiniren; alles Lävulan bleibt dann gelöst. Stark linksdrehend: $[\alpha]_D = - 221°$. Schmilzt unter heftigem Schäumen bei etwa 250°. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 nur Schleimsäure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht nur in koncentrirten Lösungen ein Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 120° quantitativ in Lävulose über.

7. Holzgummi $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In Laubhölzern, am meisten in der Birke, dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaum, sehr wenig im Ahorn; fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 19, 146; POUMARÈDE, FIGUIER, *A.* 64, 388). — *Darstellung.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, gewaschen und mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,07) übergossen. Man lässt 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schwachem, hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen.

Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natron klar. Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässerigen Lösung eine

Fällung nur auf Zusatz eines Tropfens Säure (HCl, H_2SO_4) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich in NH_3, Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdrehung; in 1—2procentiger Lösung ist $[\alpha]_D = -84$ (Unterschied von Stärke, bei der $[\alpha]_D = +168^0$ ist) (THOMSEN, *B.* 13, 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. Wird durch Bleiessig gefällt. Wandelt sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5%) in einen zuckerartigen Körper um, der FEHLING'sche Lösung reducirt, aber mit Hefe nicht gährt.

8. Thiergummi $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Vorkommen.* In Speicheldrüsen, Schleimgeweben, Gehirn und Chondrin (LANDWEHR, *H.* 8, 122; vgl. POUCHET, *C. r.* [1883] N. 20, 21). Im Pankreas, in der Milch, in chylösem Ascites (LANDWEHR, *H.* 9, 367). Im Harn (LANDWEHR, *Fr.* 23, 601; 24, 640). — *Darstellung.* Die möglichst zerkleinerten und mit etwas Wasser angerührten Substanzen (Lungengewebe) trägt man allmählich in siedendes Wasser ein, das sich in einem PAPIN'schen Topf befindet. Man lässt, unter Verschluss, drei bis fünf Stunden lang kochen, kolirt dann, erhitzt das Filtrat zum Sieden und neutralisirt genau mit verdünnter Essigsäure. Das gefällte Eiweiſs wird abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Aufkochen mit wenig Eisenchlorid, die Essigsäure entfernt. Man filtrirt, giebt zum Filtrat das gleiche Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch kein Niederschlag entstehen darf, widrigenfalls war die Lösung zu koncentrirt) und fällt mit Eisenchlorid und Kreide. Man schüttelt einige Zeit, filtrirt dann ab und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus. Er wird dann, unter Eiskühlung, in möglichst wenig koncentrirter HCl gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und dann durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und einigen Tropfen Kochsalzlösung. — Man fällt das Thiergummi mit der gehörigen Menge $CuSO_4$ und überschüssigem Natron, wäscht den Niederschlag 2 Tage lang mit Wasser, lässt ihn auf Flieſspapier an der Luft trocknen, löst ihn dann in nicht zu viel koncentrirter Salzsäure, giebt zur filtrirten Lösung das 3—4fache Volumen Alkohol und erwärmt auf 50^0 (L., *H.* 9, 369). — Mehlartige Substanz, die leicht Wasser anzieht und dann gummiartig durchsichtig wird. Quillt in Wasser auf und löst sich dann zu einem stark schäumenden Syrup. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Jod nicht gefärbt; dreht schwach nach rechts. Das reine Thiergummi verändert eine verdünnte Lösung von Methylviolett nicht; unreines Thiergummi röthet aber jene Lösung (Nachweis von Mucin, Paralbumin, Metalbumin). Löst CuO in Gegenwart von Alkali; aus der Lösung fällt beim Kochen kein Cu_2O aus, sondern bläulichweiſse Flocken eines basischen Kupfersalzes. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Zuckersäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, einen CuO reducirenden Zucker. Wird durch Speichel, Diastase, Hefe, Pankreas- und Leberferment nicht verändert. Bei der Fäulniss entsteht Milchsäure und dann Buttersäure. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Verbindungen werden durch Alkohol gefällt.

Identisch mit Kryptophansäure und Nephrozymase (*Fr.* 4, 496) (?).

Dinitrat $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$. Wird durch Zusammenreiben von Thiergummi mit koncentrirter HNO_3 und Fällen mit Wasser bereitet (LANDWEHR). — Löst sich in absolutem Alkohol und fällt beim Erkalten aus.

9. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ (bei 110^0). *Vorkommen.* Im Traganth, dem freiwillig aus den Stämmen von Astragalus creticus Lam. und Astr. Parnassii Boiss. (Griechenland, Kreta), Astr. versus Oliv. (Kleinasien, Persien) ausflieſsendem Gummi (SCHMIDT, *A.* 51, 33). Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERSLEBEN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, I., Leipzig* 1880, S. 90; vgl. dagegen FREMY, *J.* 1860, 504).

Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über. Mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure.

Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480).

Anwendungen des Traganthgummis: in der Medicin (zu Pastillen u. s. w.), als Verdickungsmittel, zu Appreturen u. s. w.

10. Leinsamenschleim $C_6H_{10}O_5$. *Darstellung.* 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT, *A.* 51, 50; FRANK, *J. pr.* 95, 484; KIRCHNER,

TOLLENS, *A.* 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von Althaea officinalis verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

11. Flohsamenschleim $C_{36}H_{58}O_{29}$. *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (SCHMIDT; FRANK; KIRCHNER, TOLLENS). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Giebt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gummi und Zucker.

12. Caragheenschleim. *Vorkommen.* In einer Alge (Fucus crispus L.) (BLONDEAU, *J.* 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Wird von Bleizucker gefällt. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Giebt mit Salpetersäure Schleimsäure.

Das Perlmoos (F. crispus) wächst an den Küsten der Bretagne, Normandie, Schottlands, Irlands u. s. w. Es wird als Nahrungsmittel und in der Medicin benutzt; dient zum Klären des Bieres, Appretiren von Geweben u. s. w.

13. Everniin $C_6H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In der Flechte Evernia Prunastri (STÜDE, *A.* 131, 241). — *Darstellung.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glykose übergeführt.

14. Pflanzenschleime. Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dafs sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie aufserordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (FRANK, *J. pr.* 95, 479).

1. **Amyloïd.** (Verschieden von dem Amyloïd aus Cellulose S. 863). *Vorkommen.* Der in Wasser lösliche Bestandtheil der Cotyledonzellen von Tamarindus indica, Hymenaea Coubaril, Schotia latifolia (SCHLEIDEN); in Tropaeolum majus (FRANK) (?). — Löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch wässerige Jodlösung gelb, durch alkoholische Jodlösung als blaue Gallerte gefällt.

2. **Quittenschleim** $C_{18}H_{28}O_{14}$ (bei 100°). *Darstellung.* Wie Leinsamenschleim (KIRCHNER, TOLLENS, *A.* 175, 208; vgl. FRANK, *J. pr.* 95, 490). — Grauweifs, faserig. Wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann: $C_{18}H_{28}O_{14} + H_2O = C_6H_{10}O_5$ (Cellulose) + $2C_6H_{10}O_5$ (Gummi).

3. **Salepschleim.** *Vorkommen.* In den Knollen einiger Orchideen (Orchis mascula; Or. Morio; Or. militaris L....). — *Darstellung.* Die Orchisknollen werden mit kaltem Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung verdunstet (FRANK, *J. pr.* 95, 494). — Wird in der Medicin benutzt.

15. Lichenin (Moosstärke) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In den Flechtenarten, besonders in Cetraria islandica (isländisches Moos). — *Darstellung.* Man macerirt isländisches Moos mit viel rauchender Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 165; *J.* 1847/48, 831). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heifse Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Wird nicht gebläut durch Jod (ERRERA, Dissertation. BRÜSSEL, 1882, S. 18). Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in einen Zucker über. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Verbindet sich mit Basen.

$C_6H_{10}O_5.PbO$. *Bildung.* Durch Fällen einer wässerigen Licheninlösung mit Bleiessig (MULDER, *A.* 28, 279).

Isolichenin $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* Im isländischen Moos (BERG, *J.* 1873, 848) und anderen Flechten (ERRERA, Dissertation. BRÜSSEL, 1882, S. 18). — *Darstellung.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässerigen Aus-

zügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat koncentrirt man durch Abdampfen und fällt dann durch Alkohol Isolichenin. Das ausgeschiedene Isolichenin reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkohol (BERG, *J.* 1873, 848).

Löslich in Wasser. Wird durch Jod gebläut. Isolichenin wird von Eisessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges **Triacetyllichenin** $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ liefert. Isolichenin wird von kochender alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich. Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

16. Triticin $C_{12}H_{22}O_{11}$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Triticum repens (H. MÜLLER, *J.* 1873, 832). — *Darstellung.* Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25—30 $^0/_0$ ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmackloses, sehr hygroskopisches Pulver. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -13,6^0$ (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 69). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren, und auch schon beim Kochen mit Wasser in Lävulose über. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure. Verbindet sich mit Basen. Wird durch Metallsalze nicht gefällt und giebt mit Jod keine Färbung. Reducirt FEHLING'sche Lösung, beim Kochen, nur spurenweise. Bildet ein Hydrat $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ (R.). Gährt langsam mit Hefe und mit Diastase.

17. Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreiche (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUIGNET, *J.* 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Thierreiche. LIMPRICHT (*A.* 133, 294) isolirte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMANT, *H.* 3, 200). — *Bildung.* Beim Erhitzen der Stärke auf 200°, oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Glykose. — *Darstellung.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, koncentrirt die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, *A.* 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Glykose zurück, welche nur durch Hefe zu entfernen ist (SULLIVAN, *J.* 1874, 880). — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von löslicher Stärke, Achroodextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 884).

Spröde durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (*A.* 6, 213) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Verhalten des Dextrins zu Jod: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verdünnter Schwefelsäure in Glykose übergeführt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird, selbst bei Siedehitze, kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glykose) (BARFOED, *Fr.* 12, 27). Bei der Oxydation mit wässerigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht Dextronsäure $C_6H_{12}O_7$. — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr koncentrirter Lösung einen Niederschlag (STAEDELER, *A.* 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$ über (SULLIVAN, *J.* 1876, 838). Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1874, 759). Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FITZ, *B.* 10, 282).

Nach SALOMON (*J. pr.* [2] 28, 117) erhält man leicht reines Dextrin als Nebenprodukt bei der Darstellung der löslichen Stärke (s. S. 885), aus Stärke und ver-

dünnter H_2SO_4. Die wässerige Mutterlauge von der Darstellung der löslichen Stärke setzt beim Stehen noch etwas lösliche Stärke ab; das Filtrat von dieser wird mit Alkohol gefällt und der Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und partielles Fällen mit Alkohol gereinigt. Dabei entfernt man die ersten, durch den Alkohol ausgefällten Antheile. — Hinterbleibt beim Eindampfen der wässerigen Lösung als zähe Masse, die bei längerem Stehen über H_2SO_4 im Vakuum glasartig und brüchig wird. Leicht löslich in kaltem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. In der wässerigen Lösung erzeugt wässerige Jodlösung eine rasch verschwindende bräunlichrothe Färbung, die erst nach wiederholtem Zusatz von Jodlösung beständig bleibt. Diese Färbung wird wahrscheinlich durch eine Spur nicht zu entfernender „löslicher Stärke" hervorgerufen. Spec. Gewicht der wässerigen Lösung bei 17,5° und 3,714 g in 100 ccm Lösung enthaltend = 1,01411, also bei 1 g Substanz = 1,0038. Drehungsvermögen α_j = 216,5°. Das Drehungsvermögen ist in saurer Lösung ein gröfseres als in neutraler; nach MUSCULUS (*J. pr.* [2] 28, 503) besitzt Dextrin in neutraler und saurer Lösung ein gleiches Drehungsvermögen.

Technische Darstellung von Dextrin. Die Umwandlung der Stärke in Dextrin wird durch Hitze, Säuren oder Diastase (Malz) bewirkt. Das durch Erhitzen der Stärke auf 180—200° dargestellte Dextrin heifst Leiocom. Es ist mehr oder weniger gefärbt. Zu seiner Darstellung kommt die Stärke in erhitzte rotirende oder in feststehende und mit Rührwerk versehene Cylinder. In Gegenwart von wenig Säure gelingt die Umwandlung von Stärke in Dextrin bei viel niederer Temperatur, und das Produkt ist natürlich viel weifser. Man benutzt zu diesem Zweck Salpetersäure, Salzsäure oder auch Oxalsäure. Ein Gemisch von 1000 Thln. Stärke, 25 Thln. koncentrirter Salpetersäure und 300 Thln. Wasser wird 1—1½ Stunden lang auf 100—110° erhitzt. — Um durch Diastase Stärke in Dextrin umzuwandeln, wird Stärke mit Wasser und Malzauszug so lange auf 60° erwärmt, bis die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird. Dann zieht man die Lösung ab und verdampft. — Die Handelswaare ist ein sehr unreines Präparat, das Glykose und Stärke beigemengt enthält.

Anwendung des Dextrins. Das Dextrin findet eine sehr ausgedehnte Verwendung als Surrogat des Gummi, hauptsächlich in der Färberei und Kattundruckerei zum Verdicken der Beizen und Farben. In der Medicin wird es gegen Dispepsie benutzt (wirksamer Bestandtheil des Malzextraktes) und zur Darstellung von Pillen oder Tabletten.

Verbindungen mit Basen: PAYEN, *A.* 28, 273. — $(C_6H_9O_5)_2Ba$. *Bildung.* Durch Fällen einer Lösung von Dextrin in wässerigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. — $(C_6H_9O_5)_2Pb.PbO$. — $(C_6H_9O_5)_2Pb$.

Verbindungen mit Säuren. **Dinitrat** $C_6H_8N_2O_9 = C_6H_8(NO_2)_2O_5$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph. Löslich in Alkohol von 90%. Zersetzt sich leicht unter Entwickelung von Stickstoffoxyden. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper bildend (LUSTGARTEN, *M.* 2, 633).

Triacetat $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Stärke mit Essigsäureanhydrid auf 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien in Essigsäure und Dextrin.

Verschiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 l) verdünnter Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die Stärkekörner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes Jod dann einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine Fällung mehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt NÄGELI Amylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylodextrin II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig 1874).

Amylodextrin (krystallisirte, lösliche Stärke; s. lösliche Stärke S. 868) $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Bei der Einwirkung schwacher Salzsäure, in der Kälte, auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen von Stärke mit 90procentiger Essigsäure auf 100° (MUSCULUS, *Z.* 1869, 446) oder beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, *Z.* 1870, 346; *J.* 1874, 881). In letzterem Falle kocht man die Flüssigkeit so lange, bis sie sich mit Jod violett färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der Kälte stehen. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin" (M.). — Das nach NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylodextrins II fällt man

mit dem vier- bis fünffachen Volumen Alkohol (von 93%) und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch Ausfrieren abgeschieden.

Amylodextrin scheidet sich beim Gefrieren seiner wässerigen Lösung in flachen Scheibchen ab. Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Wasser von 50—60°, und scheiden sich aus der Lösung durch Alkohol oder durch Gefrieren wieder ab (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 188; vgl. MASCHKE, *J.* 1854, 622; BONDONNEAU, *J.* 1875, 787). Dreht viermal stärker (nach rechts) wie Glykose und wird von Diastase in Dextrin und Glykose übergeführt. In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar nicht oder sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässerigen Lösung von Amylodextrin bewirkt ein Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurrothe Färbung. Amylodextrin hat zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod gefärbte Amylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Eine verdünnte wässerige Lösung wird durch Jod roth gefärbt, eine koncentrirte rein blau (MUSCULUS, MEYER, *H.* 4, 452). Enthält die krystallisirte, lösliche Stärke geringe Mengen der amorphen löslichen Stärke, so wird ihre verdünnte wässerige Lösung durch Jod violett bis blau gefärbt. In Gegenwart von Dextrin wird selbst die koncentrirte Lösung durch Jod roth gefärbt. Diffundirt sehr schwer durch eine thierische Membran. 100 Thle. Amylodextrin reduciren ebenso viel CuO wie 6 Thle. Glykose (MUSCULUS, *J. pr.* [2] 28, 497). Amylodextrin löst sich leicht in Alkalien; die Lösung geht beim Kochen langsam in Glykose über. Von verdünnten Säuren wird Amylodextrin rasch in Glykose übergeführt.

Nach SALOMON (*J. pr.* [2] 28, 111) gewinnt man lösliche Stärke durch $2^1/_2$ stündiges Sieden von 100 g Kartoffelstärke mit 1 l Wasser und 5 g H_2SO_4. Die von der Schwefelsäure durch $BaCO_3$ befreite Lösung wird etwas eingeengt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wieder mit Alkohol gefällt und endlich abermals in Wasser gelöst. Man verdampft die wässerige Lösung bis zum Syrup und wäscht das beim Erkalten sich ausscheidende Pulver mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 105°. Besitzt fast das gleiche Drehungsvermögen wie Dextrin. Spec. Gewicht der wässerigen Lösung bei 17,5°, enthaltend in 100 ccm Lösung 2,215 g lösliche Stärke = 1,00887 und enthaltend 3,995 g Substanz = 1,01606, also für die Lösung mit 1 g Substanz = 1,00401.

Verbindung mit Natron: PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 299.

Achroodextrin. Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in kaltem Wasser völlig löslich ist und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet.

Achroodextrin $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (?) (NÄGELI). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser übergossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewinnung man die Lösung mit $CaCO_3$ neutralisirt, koncentrirt und dann mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt (NÄGELI). — Amorphes Pulver. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, aber nicht durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser gefällt. Stark rechtsdrehend. Färbt sich nicht mit Jod. Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 410).

MUSCULUS und GRUBER (*H.* 2, 188) unterscheiden drei Arten von Achroodextrin. Die α-Modifikation hat ein Drehungsvermögen $[\alpha] = + 210°$ und wird durch Diastase schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythrodextrin. 1 g reducirt ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie 0,12 g Glykose. Man erhält sie durch Behandeln der Stärke mit Diastase bei 70°. — Die β-Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei 50—60° auf Stärke einwirkt. Sie dreht $[\alpha] = + 190°$, wird durch Diastase nicht verändert und besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die α-Modifikation. — Die γ-Modifikation erhält man am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit zweiprocentiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Durch weiteres Behandeln mit wässeriger Schwefelsäure geht das γ-Achroodextrin langsam in Glykose über. Drehungsvermögen: $[\alpha] = + 150°$. Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g reducirt so viel FEHLING'sche Lösung wie 0,66 g Glykose.

Isomere Achroodextrine: BROWN, HERON, *B.* 12, 1477; BONDONNEAU, *Bl.* 25, 2.

O'SULLIVAN (*Bl.* 32, 494) unterscheidet vier Dextrine, welche sich unter vier verschiedenen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese Dextrine und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa $[\alpha]_j = 220°$) und reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden durch Saccharomyces cerevisiae nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und Hefe gehen sie in Alkoholgährung über.

α-Dextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhalb 68°

Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäfs der Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$ (Maltose) $+ 10C_6H_{10}O_5$. — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Färbung.

Nach L. SCHULZE (*J. pr.* [2] 28, 327) erhält man leicht reines α-Dextrin durch vierstündiges Erhitzen von Stärke mit Essigsäure (von 20%), unter Druck, im Kochsalzbade. Man fällt mit Alkohol und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Wird durch Jod roth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. $\alpha_j = 207{,}24^0$; $[\alpha]_D = 186^0$.

Erythrodextrin. Mit diesem Namen bezeichnete BRÜCKE (*J. Th.* 1872, 25; vgl. MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 189) ein in kaltem Wasser lösliches Dextrin, das sich mit Jod nur roth färbt (GRIESSMAYER, *A.* 160, 46; O'SULLIVAN, *Soc.* 25, 579; BONDONNEAU, *C. r.* 81, 972 und 1210). MUSCULUS und A. MEYER (*H.* 4, 451) wiesen nach, dass dasselbe nur ein Gemenge von löslicher Stärke und Achroodextrinen, namentlich α-Dextrin, ist.

β-Dextrin I (= α-Achroodextrin). *Bildung.* Beim Behandeln von Stärke mit Malz bei 64—70°. $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$. — Giebt mit Jod keine Färbung. $[\alpha]_j = 216 - 217{,}5^0$. Wirkt auf FEHLING'sche Lösung nur wenig reducirend ein, infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

β-Dextrin II. Bildet sich, aus Stärke, nach folgender Gleichung: $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$. — Stimmt ganz mit Dextrin β I überein.

β-Dextrin III (= β-Achroodextrin von MUSCULUS, GRUBER?). *Bildung.* Durch Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter 63°. — $[\alpha]_j = 215 - 217^0$. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

$Na.C_{12}H_{19}O_{10}$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von β-Dextrin mit Natriumalkoholat und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 302). Sehr leicht zersetzbar. — $K.C_{12}H_{19}O_{10}$ (PF., T.).

Acetyldextrin $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Achroodextrin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Pulver. Schmelzp.: 180°. Unlöslich in heifsem Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in einem heifsen Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel auf Stärke entstehen zwei Dextrine, von denen das eine durch die genannten Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Das erstere Dextrin wird von den Fermenten erst in Maltose und dann in Glykose umgewandelt (MERING, *H.* 5, 197).

Nach BROWN, MORRIS (*A.* 231, 72) entstehen bei der Einwirkung von Malz auf Stärke nur zwei Dextrine, das α- und β-Dextrin (O'SULLIVAN'S). Das erstere wird durch Jod roth gefärbt, das zweite wird durch Jod nicht gefärbt. Beide Dextrine reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden, bei kurzer Behandlung, mit Diastase bei 50—60° nicht verändert. Zur Reindarstellung der Dextrine eignet sich das Digeriren mit einer Lösung aus gleichen Theilen NaOH und Cyanquecksilber, wodurch zuckerartige Beimengungen zerstört werden. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit HCl an, fällt mit H_2S, filtrirt und verdunstet das mit NH_3 neutralisirte Filtrat zum Syrup. Diesen löst man in heifsem Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol von 60% (BR., M., *A.* 231, 109). — Ein so gereinigtes Dextrin hat ein Drehungsvermögen $\alpha_j = 216^0$. Die Dextrine werden durch Oberhefe (Saccharomyces cerevisiae) nicht in Gährung versetzt. Sie werden aber durch Unterhefe (Saccharomyces ellipticus und Sacch. Pastorianus) umgewandelt und sind dann gährungsfähig.

Maltodextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65° (HERZFELD, *B.* 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Gummi. Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heifsem Alkohol sehr wenig leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. $[\alpha] = 164{,}2^0$ (BONDONNEAU, *Bl.* 25, 5), 169,9—173,4° (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung (1/3 so stark wie Maltose).

Das **Acetylderivat** ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Achroodextrin). Schmelzp.: 98° (HERZFELD, *B.* 13, 267).

BROWN, MORRIS (*A.* 231, 124) ertheilen dem Maltodextrin die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}.2C_{12}H_{20}O_{10}$. Sie stellen es dar durch Verzuckern der Stärke durch Diastase bei 60—65°, bis die Produkte ein Drehungsvermögen $\alpha_j = 198^0$ zeigen. Dann kocht man die Flüssigkeit, verdampft sie bis zum spec. Gew. = 1,06 und versetzt sie mit etwas Hefe bei 28—30°. Ist die Gährung beendet, so verdampft man die Lösung zum Syrup und versetzt diesen mit so viel absoluten Alkohol, dass das Gemisch Alkohol von 90% enthält. Man kocht das Gemisch einige Tage lang, bringt dann den Alkohol auf 85% und giefst die heifse Lösung ab. Sie enthält jetzt Maltodextrin, das man nochmals mit Alkohol reinigt. — In Alkohol löslicher als Achroodextrin oder α-Dextrin. $\alpha_j = 193{,}6^0$. Gährt

nicht mit Oberhefe. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Diastase bei 50—60° völlig in Maltose übergeführt. Diffundirt unzersetzt bei der Dialyse, ist also kein Gemisch von Maltose und Dextrin.

Künstliches Dextrin $(C_6H_{10}O_5)_3$. *Bildung.* Durch Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in 1½ Thln. koncentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit 40 Thln. absolutem Alkohol. Man filtrirt und lässt das Filtrat acht Tage stehen, wobei sich eine Alkoholverbindung des Dextrins absetzt (MUSCULUS, MEYER, *Bl.* 35, 368; vgl. *Bl.* 18, 68). — Die Alkoholverbindung $C_{18}H_{28}O_{14}.C_2H_6O$ bildet ein amorphes, hygroskopisches Pulver; etwas löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Verliert bei 110° oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol. Die bei 110° hinterbleibende Verbindung $C_{18}H_{28}O_{14}$ ist zerfliefslich. Durch Kochen mit Wasser geht sie in den Körper $C_{18}H_{30}O_{15}$ über, der gummiartig ist, sich in Wasser leicht löst zur klebenden Flüssigkeit, durch Alkohol gefällt wird und sich mit Jod nicht färbt. Das Dextrin $C_{18}H_{30}O_{15}$ ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D = 131—134°$); wird von Diastase nicht angegriffen, gährt nicht mit Hefe und reducirt sehr wenig FEHLING'sche Lösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam aber völlig in Glykose umgewandelt. Es gleicht sehr dem γ-Achroodextrin (s. o.) und wird auch, ebenso wenig wie dieses, von Pankreassaft verändert.

Holzdextrin. *Bildung.* Beim Behandeln von Baumwolle mit koncentrirten Säuren (HCl, H_2SO_4) (BÉCHAMP, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein geringeres Rotationsvermögen ($= +88,9°$) und dadurch, dass sein Dinitroderivat $C_6H_8(NO_2)_2O_5$ sich in 90procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des gewöhnlichen Dextrins (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521).

18. Sinistrin (= Achroodextrin?) $C_6H_{10}O_5$. *Vorkommen.* In der weifsen und rothen Meerzwiebel (Urginea Scilla Steinh.) (SCHMIEDEBERG, *H.* 3, 112). — *Darstellung.* Gepulverte Meerzwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat entbleit man mit H_2S und giebt dann, nach dem Abfiltriren von PbS, Kalkmilch hinzu. Hierdurch wird die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch CO_2 zerlegt. Das in Lösung gegangene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol.

Pulver. In Wasser in jedem Verhältnisse löslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -41,4°$ (SCH.); $-34,6°$ (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 71). Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali, reducirt aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleiessig, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht bei ¼—½ stündigem Erwärmen mit verdünnter (1—2procentiger) Schwefelsäure in ein Gemenge von (5 Thln.) Lävulose und (1 Thl.?) einer inaktiven Glykose (die FEHLING'che Lösung ebenso stark reducirt wie gewöhnliche Glykose) über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° unverändert (REIDEMEISTER, *J.* 1880, 1059). Liefert mit koncentrirter HNO_3 nur Oxalsäure. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser wenig lösliche Verbindung. Die Verbindungen mit Kali und Baryt werden durch Alkohol gefällt und durch CO_2 zerlegt.

19. Weingummi. *Vorkommen.* Im Wein (PASTEUR; BÉCHAMP, *J.* 1875, 987; CHANCEL, *J.* 1875, 987; vgl. NEUBAUER, *Fr.* 15, 194). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung des Rohproduktes in wässerigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit $CaCO_3$. Dadurch wird das Gummi gefällt (CHANCEL).

Reducirt siebenmal weniger Kupferoxyd wie Glykose. Rechtsdrehend. Durch das Gemenge von Eisenchlorid und $CaCO_3$ wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (ROUSSIN, *J.* 1869, 951). Daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

20. Laktosin $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$. *Vorkommen.* In der Wurzel der Caryophyllaceen (A. MEYER, *B.* 17, 686). — *Darstellung.* Im Oktober gesammelte Wurzeln von Silene vulgaris *Grcke.* werden zerrieben, gepresst, der ausgepresste Saft mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 90%) vermischt und die nach zwölf Stunden abfiltrirte Flüssigkeit nochmals mit dem dreifachen Volumen des ursprünglichen Saftes an Weingeist versetzt. Man filtrirt nach 24 Stunden ab, löst den getrockneten Niederschlag in Wasser und entfernt durch Bleiessig Beimengungen. Dann wird das Laktosin durch Zusatz von NH_3 und Bleiacetat gefällt, der Bleiniederschlag durch H_2S zerlegt und die koncentrirte wässerige Lösung durch Alkohol gefällt. Man reinigt das Laktosin durch anhaltendes Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohols von 80%. — Kleine, glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 80%) Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, 1 Mol. Wasser, das bei 110° entweicht. Löst sich leicht in Wasser und scheidet sich, beim Eintrocknen der Lösung,

als glasartige Masse ab. 1 Thl. Laktosin löst sich in 350 Thln. kochendem Weingeist (von 80%). Stark rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 211,7^0$. Reducirt bei kurzem Kochen nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Galaktose und einen anderen Zucker gespalten. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker und NH_3, aber nicht durch Bleiessig und nicht durch Kalkwasser gefällt. Die Lösung in Alkohol von 50% wird durch Bleiessig und durch Kalkwasser gefällt.

21. Lävulin (Synanthrose) $C_6H_{10}O_5$ (bei 110°). *Vorkommen.* Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den Knollen von Dahlia variabilis, Helianthus tuberosus (POPP, *A.* 156, 181; DIECK, TOLLENS, *A.* 198, 228). Topinambursaft hält 8—12% Lävulin (D., T.). In der Eichenrinde (ETTI, *B.* 14, 1826). — *Darstellung.* Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat abgestumpft und dann die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird er mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wird mit Aether gefällt. — Man lässt Septemberknollen von Helianthus tuberosus bei Zimmertemperatur, unter feuchtem Sande, keimen, presst dann aus, neutralisirt den erhaltenen Saft und fällt durch Alkoholzusatz bis zu 70% den Schleim und dann mit koncentrirter Aetzbarytlösung und Alkohol das Baryumsalz. Dieses wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und hierauf mit CO_2 zerlegt. Das freie Lävulin wird durch Alkohol gefällt und die erhaltene syrupöse Masse mit absolutem Alkohol zerrieben (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 68).

Sehr lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfliefslich. Optisch-inaktiv. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Hydratwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Schmeckt fade, durchaus nicht süfs. Bräunt sich bei 140—145°, unter Caramelbildung, und zerfällt in Glykose und Lävulose. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Lävulose gespalten. Optisch-inaktiv. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Kochen. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° unverändert. Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure, CO_2, CO und CH_4 erhalten. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Zuckersäure und Oxalsäure oxydirt. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Direkt nicht gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, längere Zeit mit Hefe in Berührung, in Alkoholgährung über. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. Verbindet sich nicht mit NaCl. u.s.w. Verhindert die Fällung von Fe_2O_3 und CuO durch Alkalien. Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weifse Fällung, beim Erwärmen wird Silber reducirt.

$K.C_6H_9O_5$. Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali und Alkohol dargestellt (REIDEMEISTER). — $C_{12}H_{18}O_{11}.Ba_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Synanthrose mit Barytwasser. — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{12}H_{18}O_{11}.Pb_2$. Aus alkoholischer Synanthroselösung und alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

F. Pektinstoffe (Pflanzengallerte).

In Früchten (Birnen, Aepfeln), fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren . .) und in Baumrinden (BRACONNOT, *A.* 5, 280) finden sich Körper, die aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt werden und deshalb Pektin genannt worden sind. Wegen dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen Früchten zur Gallerte. Die Pektinkörper sind von CHODNEW (*A.* 51, 355) und FREMY (*A.* 67, 257) mit zum Theil abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nur übereinstimmend, dafs das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. Eins der Endprodukte der Umwandlung von Pektin (FREMY's Metapektinsäure $C_8H_{14}O_9$) ist übrigens als Arabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Pektinkörper als Kohlehydrate zu betrachten sind. Nach FREMY enthalten unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u.s.w. ihre Härte und verursacht, durch ihre Verbindung mit Kalk, das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (aufser Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

1. Pektin. *Darstellung.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Birnen durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ — CHODNEW: $C_{28}H_{42}O_{24}$. FIGUIER und POUMARÈDE fanden dieselbe Formel $C_9H_{14}O_8$ für Pektin aus Enzianwurzel und aus Möhren (*A.* 64, 390). Pektin aus Aepfeln, Möhren, Rüben: $C_6H_8O_5$ (MULDER, *A.* 28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, in langen Fäden aus koncentrirter Auflösung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig ausgefällt. Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. Wird von Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure") übergeführt. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

Parapektin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (FREMY). — Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker.

Metapektin. *Bildung.* Parapektin geht beim Kochen mit verdünnten Säuren rasch in Metapektin über (FREMY). Zusammensetzung, äufsere Eigenschaften ganz wie bei Pektin. Reagirt sauer. Wird durch $BaCl_2$ gefällt (Unterschied von Pektin und Parapektin); Niederschlag: $C_{32}H_{46}O_{31}.BaO$. — Bildet mit Säuren (HCl, H_2SO_4 ..) in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen.

Pektosinsäure $C_{32}H_{46}O_{31}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit kalten, verdünnten, ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder bei der Einwirkung von Pektase auf Pektin (FREMY).

2. Pektase ist ein Ferment, das sich im Safte der Möhren und Runkelrüben, im löslichen Zustande befindet und daraus durch Fällen mit Alkohol gewonnen werden kann. In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). — Gallertartig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die Lösung in kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht beim Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Alkalien rasch in Pektinsäure über. — $2BaO.C_{32}H_{44}O_{30}$. — $2PbO.C_{32}H_{42}O_{29}$.

3. Pektinsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (FREMY). — *Darstellung.* Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure gebildet.

Formel: $C_{16}H_{22}O_{15}$ (FREMY); $C_{14}H_{20}O_{13}$ (CHODNEW). Wird aus der Lösung der Salze gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Kochen mit Wasser in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren bei Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und Schleimsäure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber nicht von Pektinsäure, Schleimsäure.

Salze: CHODNEW. Die pektinsauren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze bilden unlösliche Gallerten. — $Na_2.C_{14}H_{20}O_{14}$. — $K_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 130°). — $Ca.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $Ba.C_{14}H_{20}O_{14}$ (bei 120°). — $3PbO.C_{28}H_{38}O_{25}$ (Ch.) — $Pb.C_{16}H_{20}O_{15}$ (FREMY). — $Ag_2.C_{14}H_{20}O_{14}$ (Ch.) — $Ag_2.C_{16}H_{20}O_{15}$ (F.).

Parapektinsäure $C_{24}H_{34}O_{23}$ (FREMY). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Pektinsäure oder von pektinsauren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit Alkalien lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. — $K_4.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°). — $Pb_2.C_{24}H_{30}O_{23}$ (bei 150°).

Metapektinsäure (Arabinsäure). *Bildung.* Pektin, Pektosinsäure und Pektinsäure werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In einer späteren Arbeit (*J.* 1859, 540) zeigte FREMY, dafs sich Metapektinsäure mit Leichtigkeit darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. SCHEIBLER wies die Identität der Metapektinsäure mit Arabin nach (S. 887) und widerlegte damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel $C_8H_{14}O_9$. In dem Safte der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsaure Salze. Er beobachtete ferner, dafs nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche

Pektose enthalten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlöslichem Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber auch REICHARDT's Parabin $C_{12}H_{22}O_{11}$ (S. 879), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper und daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE (*A.* 131, 244) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ist das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit Säuren, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pektin entsteht keine Glykose.

Pektinkörper aus der Rinde des Stammes und der Zweige von **Aesculus hippocastanum** $C_{32}H_{44}O_{32}$ (bei 120°). Gallerte. Giebt beim Schmelzen mit Kali Ameisensäure und Protokatechusäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 381).

Pektinkörper aus den Kapseln der **Rosskastanie** $C_{32}H_{42}O_{31}$ (bei 120°) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727).

Pektinkörper aus den Früchten von **Syringa vulgaris** $C_{32}H_{46}O_{31}$ (PAYR, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper aus den Früchten von **Gardenia grandiflora** $C_{34}H_{94}O_{63}$ (?) (MAYER, *J.* 1856, 692).

Pektinkörper im **Tragantgummi:** GIRAUD, *B.* 8, 340.

G. Zersetzungsprodukte der Kohlehydrate.

1. Caramel. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge von Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das Hauptprodukt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12% beträgt. Bei einem Gewichtsverluste von 14—15% ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverlust von 20% besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, *A. ch.* [3] 52, 352). Spec. Gew. der (rohen) Caramellösungen: HOFMANN, GRAHAM, REDWOOD, *J.* 1852, 803.

2. Caramelan $C_{12}H_{18}O_9$. *Darstellung.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84%) ausgezogen und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt (GÉLIS; vgl. POHL, *J.* 1860, 506).

Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glykose (GÉLIS, *J.* 1862, 471). Wird durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). Hart und spröde, bei 100° sehr weich; zerfließlich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Kann nicht in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glykosen). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die wässerige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. In alkaholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt — $2BaO.C_{12}H_{16}O_8$; durch Bleizucker — $PbO.C_{12}H_{16}O_8$; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung — $2PbO.C_{12}H_{16}O_8$.

3. Caramelen $C_{36}H_{50}O_{25}$. *Darstellung.* Der in Alkohol von 84% unlösliche Rückstand des rohen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelen ab. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonirothe, feste Masse. Löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. — $BaO.C_{36}H_{48}O_{24}$. — $PbO.C_{36}H_{48}O_{24}$.

4. Caramelin $C_{96}H_{102}O_{51}$ (bei 120°) (?). *Darstellung.* Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, glänzend, nicht schmelzbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. — $BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $2BaO.C_{96}H_{100}O_{50}$. — $PbO.C_{96}H_{100}O_{50}$.

GÉLIS unterscheidet drei Modifikationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine in Wasser unlösliche, aber in anderen Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 250° erhielt VÖLCKEL (*J.* 1852, 651) schwarzes **Caramelin** $C_{24}H_{26}O_{13}$ (von VÖLCKEL Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15—30 Thln. $SnCl_4$ auf 120—130° erhielt MAUMENÉ (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes **Cara-**

melin $C_6H_4O_2$ unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glykose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch achttägiges Erhitzen von Rohrzucker auf 153° entsteht schwarzbraunes Caramelin $C_7H_4O_2$ (MAUMENÉ, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässerige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus, und Caramelin $C_{24}H_{30}O_{15}$ bleibt zurück (GRAHAM, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird, aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung im Vakuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei 100°, so wird es in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

5. Laktocaramel $C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchzucker auf 180° (LIEBEN, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. Geht bei längerem Erhitzen auf 175° in einen in Wasser unlöslichen Körper über. — $CuO.C_{12}H_{22}O_{11}$ (bei 100°). Geht bei 150° über in $CuO.C_{12}H_{18}O_9$.

6. Assamar. a. **Assamar** von REICHENBACH (*A.* 49, 1). *Bildung.* Beim Braunrösten von Brot, Stärke, Gummi u. s. w. — *Darstellung.* Braungeröstetes Brot wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässrige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen ausgefällt, und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt rein bitter. Zerfliefslich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

b. **Assamar** von VÖLCKEL (*A.* 85, 74) $C_{20}H_{22}O_{11}$ (?). *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Rohrzucker. — *Darstellung.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässerige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und fällt durch Aetherzusatz das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande durch Aether das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässerige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süfsen Geschmack an (POHL, *J.* 1860, 506).

7. Pyrodextrin $C_{48}H_{74}O_{37}$ (bei 160°). *Bildung.* Beim Erhitzen von Stärke auf 220 bis 230° (GÉLIS, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *Darstellung.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 200°. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizucker erst auf Zusatz von Alkohol. — $BaO.C_{24}H_{36}O_{18}$ (bei 160°). — $PbO.C_{24}H_{36}O_{18}$.

8. Huminsubstanzen. Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlehydraten (Stärke, Zucker . . .) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (MULDER, *A.* 36, 243). Der in einem Torflager bei Aussee vorkommende Dopplerit ist als das Calciumsalz einer oder mehrerer Huminsäuren zu betrachten (DEMEL, *M.* 3, 769).

Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w. *Darstellung.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt (MULDER).

MULDER fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). DETMER (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel $C_{60}H_{54}O_{27}$ entsprechend zusammengesetzt. Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem, reagirt sauer und zerlegt Carbonate. DETMER erhielt

durch Fällung folgende Salze: $C_{60}H_{46}O_{27}.Ca_3(NH_4)_2$. — $C_{60}H_{46}O_{27}.Fe_2(NH_4)_2$; — $C_{60}H_{46}O_{27}.Ag_8$.

THÉNARD (*J.* 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48stündiges Abkühlen der frisch gefällten und gut gewaschenen Säure auf —12° bis —15°. Nach dem Aufthauen wird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der Formel $C_{24}H_{10}O_{10}$.

Die aus schwarzer Erde (Tschernosem) durch NH_3 ausgezogene und mit HCl gefällte Huminsäure hält 12% Asche, bestehend aus SiO_2 = 42,1%; Fe_2O_3 = 9,8%; Al_2O_3 = 26,8%; P_2O_5 = 15,5%; K = 2,4% (GAWRILOW, *Ж.* 15, 59).

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte LEFORT (*Z.* 1867, 669) eine **Xylylsäure** $C_{24}H_{30}O_{17}$ (bei 120°). — Salze: $Ca.C_{24}H_{28}O_{17}$. — $Ba.C_{24}H_{28}O_{17}$.

An einem **faulenden Buchenholzstocke** wurde ein harziger, in Wasser leicht löslicher Körper gefunden, der aus den huminsauren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron bestand (LIEBERMANN, LETTENMAYER, *B.* 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstofffrei und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig, und nur schwierig in Alkalien. Zusammensetzung: C = 53,6; H = 4,9.

Huminkörper (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des schottischen Sees Loch Dochart schwamm: GREGORY, *A.* 41, 365. Gefunden C = 76,7, H = 4,7.

Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf: SOUBEIRAN, *J.* 1850, 651.

Verhalten der Huminsäure: SIMON, *J.* 1875, 822.

Als **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** bezeichnete BERZELIUS (*P.* 29, 3 und 238) zwei Säuren, die er aus dem Ocher der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. Zu ihrer Darstellung kochte er den Ocher mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Auszug mit Essigsäure und fällte durch Kupferacetat quellsaures Kupfer. Im Filtrate davon fiel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, neben Ameisensäure. Die Bildung der Huminkörper geht auch bei Luftabschluss vor sich. Die gefällten Huminkörper lösen sich nicht vollständig in NH_3. Die aus der ammoniakalischen Lösung gefällte Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die unlösliche Säure. Je höher erhitzt wird, um so mehr bildet sich von der unlöslichen Huminsäure. — Die gefällte Huminsäure wird, nach dem Trocknen, nur zum Theil löslich in Alkalien. — Die Analysen der Huminsäure entsprechen der Formel $C_{24}H_{18}O_9$ (STEIN, *A.* 30, 84; MULDER). — MULDER unterscheidet verschiedene Huminsäuren und stellte Salze dieser Säuren dar. Dem Kupfersalz giebt er die Formel $C_{40}H_{28}O_{13}.Cu$.

Huminsäure, aus Zucker dargestellt, liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure (DEMEL, *M.* 3, 769).

Die durch 36stündiges Kochen von (300 g) Rohrzucker mit (420 g Wasser) und (15 g) H_2SO_4 gebildeten Huminkörper bestehen aus einem Gemenge von Sacculmin (in Kalilauge unlöslich) uad Sacculminsäure (in Kalilauge löslich) (SESTINI, *G.* 10, 121, 240, 355).

Sacculminsäure $(C_{11}H_{10}O_4)x$. Schwarze, glänzende Masse. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser, Dichloroxysacculmid und mit Bromwasser Sesquibromoxysacculmid. Mit HCl und $KClO_3$ scheint Trichloroxysacculmid $C_{11}H_8Cl_3O_6$ zu entstehen.

$Ba(C_{11}H_9O_4)_2 + H_2O$. Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung der Säure in wässerigem Alkohol mit Barytwasser. — $Ag.C_{44}H_{39}O_{16}$. Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

Dichloroxysacculmid $(C_{11}H_8Cl_2O_6)x$. *Bildung.* Bei 5—6tägigem Einleiten von Chlor in mit Wasser angerührte Sacculminsäure (SESTINI, *G.* 12, 296). — Gelbe Flocken aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und in Sodalösung. Spaltet beim Kochen mit Wasser HCl ab. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Oxysacculminsäure.

Sesquibromoxysacculmid $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von frischgefällter Sacculminsäure oder von frischgefälltem Sacculmin mit Bromwasser (SEST., *G.* 12, 292). — Blassorangegelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol und in Soda. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Oxysacculminsäure.

Oxysacculminsäure $(C_{11}H_8O_6)x$. *Darstellung.* Man kocht 3 Stunden lang 8—10 g

Dichloroxysacculmid mit 100 cc Wasser und 10—12 g KHO, säuert dann die Lösung mit H_2SO_4 an und filtrirt nach 20stündigem Stehen den Niederschlag ab, welchen man mit Wasser wäscht (S.). — Löslich in reinem Wasser, unlöslich in schwefelsäurehaltigem. Die wässerige Lösung giebt mit $CuSO_4$ einen braunen, flockigen Niederschlag $Cu.C_{44}H_{30}O_{24}$.

Sacculmin $C_{44}H_{38}O_{15}$. Liefert mit Chlorwasser und Bromwasser dieselben Produkte wie Sacculminsäure.

Die Huminsubstanz, durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure bereitet, hält: C = 63,5—63,9; H = 4,2—4,6; aus Rohrzucker mit verdünnter Salzsäure bereitet: C = 65,3—65,5; H = 4,4—4,6 (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 443).

Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet. Beim Kochen von Glykose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ und Glycinsäure $C_{12}H_{22}O_{12}$. Lässt man die Einwirkung des Barythydrates längere Zeit und in koncentrirter Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure $C_{12}H_{10}O_5$ (?) (PÉLIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit (1/2 Thl.) Aetzkali auf 360° erhielt PÉLIGOT (*A. ch.* [2] 73, 208) eine braungelbe Huminsäure (mit C = 65,8—67,6; H = 6,25). Wurden gleiche Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure (mit C = 71,5—72,3; H = 5,8—6,2).

Huminkörper aus Retortenkohle. *Bildung.* Bei der Elektrolyse von fünfprocentigem Ammoniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle (MILLOT, *Bl.* 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, in viel Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. Entwickelt beim Kochen mit Kali kein NH_3; beim Schmelzen mit Kali wird KCN gebildet. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohleelektroden) entsteht eine (stickstofffreie) Huminsäure.

XXVII. Basen mit einem Atom Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+3}N$.

Ersetzt man im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erhält man Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind flüchtige, brennbare, basische Körper von ammoniakartigem Geruche, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige, starke Basen (Kalk, Aetzkali) wieder in Freiheit gesetzt. Die Basen $C_nH_{2n+3}N$ können als Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aufgefasst werden. Methylamin $CH_3.NH_2$ = Amidomethan. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, in Wasser leicht löslich; in den kohlenstoffreicheren Homologen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit steigendem Molekulargewicht ab. Ist ein Wasserstoffatom im Ammoniak durch ein Alkyl vertreten, so bezeichnet man den Körper als Amidbase NRH_2. Sind zwei Alkyle an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man eine Imidbase NR_2H. Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die Nitrilbasen NR_3. Die Nitrilbasen verbinden sich direkt mit Alkyljodiden. Das erhaltene Jodid NR_4J wird aber durch Aetzkali, in der Kälte, nicht mehr zerlegt. Behandelt man es mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgewechselt, und es entsteht die freie Ammoniumbase $NR_4(OH)$, ein stark kaustischer, in Wasser leicht löslicher, geruchloser Körper (oder etwa wie Kalilauge riechend), welcher sich ganz wie Aetzkali verhält. Alle Ammoniumbasen sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden gehen sie wieder in das Jodid der Ammoniumbase über: $N(C_2H_5)_4(OH) + C_2H_5J = N(C_2H_5)J + C_2H_5(OH)$.

Die Alkoholbasen entstehen: 1. beim Kochen der Alkylcarbimide (Isocyansäureäther) oder Isocyanursäureäther mit Aetzkali (WÜRTZ): $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. Die den Alkylcarbimiden analogen Senföle werden in analoger Weise zersetzt durch Vitriolöl. $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

2. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (HOFMANN): $C_2H_5J + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HJ$.

3. Bei der Reduktion von Nitroalkylen mit Zinn und Salzsäure (MEYER): $C_2H_5.NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$.

4. Aus Säurenitrilen (Alkylcyaniden) mit Zink und Schwefelsäure (MENDIUS, *A.* 121, 229): $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Die isomeren Isonitrile liefern beim Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Basen) ebenfalls Amidbasen. $C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure).

5. Beim Erwärmen der gebromten Säureamide mit Natronlauge (HOFMANN). $CH_3.CO.NHBr + H_2O = CH_3.NH_2 + CO_2 + HBr$. Es entsteht hierbei aus einer Säure mit n Atomen Kohlenstoff eine Base mit n—1 Atomen Kohlenstoff.

6. Manche Amidosäuren $C_nH_{2n+1}O_2$ zerfallen beim Erhitzen mit Baryt in CO_2 und eine Amidbase. $NH_2.C_5H_{10}.CO_2H = NH_2.C_5H_{11} + CO_2$.

7. Durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ gegen NH_2. Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300—400° entsteht etwas Aethylamin (BERTHELOT). $NH_4Cl + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2.HCl + H_2O$. Die Reaktion verläuft aber nur sehr schwer, besonders beim Weingeist. [Mit Holzgeist wird ein viel günstigeres Resultat erhalten, namentlich wenn man blos bis auf 280—285° erhitzt (WEITH, *B.* 8, 459)]. Die Reaktion gelingt ziemlich leicht, wenn man die Alkohole mit Chlorzinkammoniak $ZnCl_2.NH_3$ auf 250—260° erhitzt (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 623). Das Chlorzink befördert augenscheinlich den Austritt von Wasser. Da aber die entstandenen Basen sich im freien Zustande befinden, so unterliegen sie abermals der Einwirkung von Chlorzinkammoniak, und es entstehen daher gleichzeitig Amid-, Imid- und Nitrilbasen. Man kann Alkohole in die Basen auch umwandeln durch starkes Erhitzen von Amiden einbasischer organischer Säuren mit überschüssigen Alkoholen (BAUBIGNY, *Bl.* 39, 521). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH$. Man kann hierbei statt des Säureamids auch das Ammoniaksalz der Säure anwenden, insofern dieses, in hoher Temperatur, in Amid übergeht. Daher kann man auch den entsprechenden Ester der Säure und eine Lösung von NH_3 in dem Alkohol anwenden. $C_7H_5O_2.C_2H_5 + NH_3$ (gelöst in Aethylalkohol) $= C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_7H_5O.OH$. Wendet man gröſsere Mengen Alkohol an und lässt die Wirkung der Wärme länger andauern, so resultiren sekundäre Basen. $C_2H_3O.NH_2 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2.NH + C_2H_3O.OH + H_2O$.

Von diesen Reaktionen eignet sich nur die HOFMANN'sche (NH_3 und Alkylhaloïde) zur Darstellung auch anderer Basen als der Amidbasen. Beim Digeriren einer Amidbase mit einem Alkyljodid entsteht das Salz einer Imidbase: $C_2H_5.NH_2 + C_2H_5J = (C_2H_5)_2NH.HJ$. Man zerlegt das Jodid durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Imidbase wieder ein Alkyljodid einwirken. Man erhält das Jodid einer Nitrilbase: $(C_2H_5)_2NH + C_2H_5J = (C_2H_5)_3N.HJ$. Die durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nitrilbase verbindet sich endlich mit dem Alkyljodid zum Jodid einer Ammoniumbase: $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$.

In Wahrheit verläuft die HOFMANN'sche Reaktion meist nicht so einfach. Digerirt man ein Alkyljodid mit Ammoniak, so entstehen alle vier Alkoholbasen gleichzeitig, doch wiegt gröſstentheils die eine oder andere Base vor. Die Mengenverhältnisse des Alkyljodids und Ammoniaks sind hierbei ohne Einfluss: die Reaktion hängt nur von der Natur des Alkyljodids ab. Man hat:

$$1\,(C_2H_5J + NH_3) = C_2H_5.NH_2.HJ.$$
$$2\,(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_2NH.HJ + NH_4J.$$
$$3\,(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_3N.HJ + 2\,NH_4J.$$
$$4\,(C_2H_5J + NH_3) = (C_2H_5)_4NJ + 3\,NH_4J.$$

Bei Anwendung von Aethyljodid verläuft die Reaktoin wesentlich nach der ersten Gleichung, mit Methyljodid hauptsächlich nach der vierten. Bei den höheren Homologen ($C_3H_7.J$ u. s. w.) entstehen vorwiegend Imid- und Nitrilbasen.

Wie man sieht, ist den Jodiden der Alkoholbasen stets mehr oder weniger Jodammonium beigemengt. Durch Alkohol kann das Letztere abgeschieden werden, denn die Salze der Alkoholbasen sind — zum Unterschiede von den Ammoniaksalzen — meist in Alkohol löslich.

Die Jodide der primären Isoalkohole bilden Amid-, Imid- und Nitrilbasen, aber keine Ammoniumbasen. Die Jodide der sekundären Alkohole liefern bereits die Nitrilbasen nur sehr schwer, und die Jodide tertiärer Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt nicht mehr um. Das Ammoniak spaltet nämlich diese Jodide in HJ und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (HOFMANN, *B.* 7, 513; REYMANN, *B.* 7, 1290). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Isopropyljodid, β-Hexyljodid, β-Sekundäroktyljodid entstehen nur Amidbasen, und diese Amidbasen liefern, bei weiterem Behandeln mit den Jodiden der sekundären Alkohole, keine Imidbasen (JAHN, *M.* 3, 165).

Die Schwefelsäureester setzen sich leicht mit NH_3 und Alkoholbasen um. Wendet man überschüssige Base an, so entsteht nur das ätherschwefelsaure Salz einer Alkoholbase von höherer Ordnung. $(CH_3)_2SO_4 + C_2H_5.NH_2 = [N(CH_3)(C_2H_5)H_2].SO_4.CH_3$. Ist der Ester im Ueberschuss, so entstehen mehrere ätherschwefelsaure Salze von Basen höherer Ordnung, besonders von Ammoniumbasen. $2(CH_3)_2SO_4 + NH(C_2H_5)_2 = N(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_4.CH_3 + N(C_2H_5)_2H_2.SO_4.CH_3$.
Verdünnt man die Schwefelsäureester vorher mit Benzol, so bilden sich flüssige Additionsprodukte von Benzol an ätherschwefelsaure Alkoholbasen, die im Vakuum, über H_2SO_4, das Benzol nicht verlieren. Die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen bilden übrigens keine solchen Verbindungen (Claesson, Lundvall, *B.* 13, 1701).

Für die Reindarstellung der Basen benutzt man folgende Methoden. Das Verfahren von Würtz (Zerlegen der Alkylcarbimide durch Alkalien) eignet sich zur Bereitung von Amidbasen. Obgleich theoretisch keine anderen Basen bei dieser Reaktion auftreten sollten, so haben doch Versuche (in der Isoamylreihe — Silva, *Bl.* 8, 363) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine Mengen der Nitrilbasen entstehen. Es rührt dies von einem Gehalt an cyansaurem Kalium im KCN her. Jenes Salz zerfällt zum Theil in K_2CO_3 und Ammoniak, welches dann mit den Jodiden in Wechselwirkung tritt. Das Ammoniak wirkt aber auch auf ätherschwefelsaure Salze ein. Bei der Destillation von $CH_3.SO_4K$ mit kohlensaurem Ammoniak entstehen $N(CH_3)_3$ und wenig $NH_2(CH_3)$. Mit äthylschwefelsaurem Salz erhält man wesentlich Aethylamin und daneben auch höher substituirte Basen (Schmidt, *B.* 11, 728). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Salpetersäureester, scheinen, weil diese langsamer reagiren, vorzugsweise Amidbasen zu entstehen.

Vollkommen frei von sekundären und primären Basen und nur vermischt mit wenig NH_3 erhält man die primären Basen, durch Vermischen von (1 Mol.) Säureamid mit (1 Mol.) Brom, Zusatz von zehnprocentiger Kalilauge bis zum Gelbwerden der Lösung und Eintragen dieser Lösung in eine 30procentige Lösung von (3 Mol.) Kali. Das Gemisch wird ($^1/_4$ Stunde lang) auf 60—70° erwärmt, bis völlige Entfärbung eintrittt und dann destillirt (Hofmann, *B.* 15, 765).

Durch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyljodiden entstehen schiefslich Jodide der Ammoniumbasen, und diese Endprodukte der Reaktion können daher (bei Normalalkoholen) leicht rein erhalten werden. Durch trockene Destillation der Jodide oder der freien Ammoniumbasen gewinnt man die Nitrilbasen im Zustande völliger Reinheit. Es bietet demnach nur die Abscheidung der Imidbasen besondere Schwierigkeiten. Von allgemeiner Anwendbarkeit ist hier das Hofmann'sche Verfahren (*J.* 1862, 329) zur Trennung der Basen.

Das Produkt der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf ein Alkyljodid wird mit Aetzkali destillirt. Hierdurch bleibt die Ammoniumbase im Rückstande, während alle flüchtigen Basen überdestilliren. Zum gut gekühlten Destillat lässt man Oxalsäurediäthylester $(C_2H_5)_2C_2O_4$ tropfen, welcher nur auf die Amid- und Imidbase einwirkt:

$$2C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2C_2O_4 = \underset{\text{Aethyloxamid}}{C_2O_2.(N.C_2H_5.H)_2} + 2C_2H_5.OH$$

$$(C_2H_5)_2NH + (C_2H_5)_2C_2O_4 = \underset{\text{Diäthyloxaminsäureäthylester.}}{N(C_2H_5)_2.C_2O_2.O.C_2H_5} + C_2H_5.OH$$

Durch Digeriren in geschlossenen Gefäfsen lässt sich die Reaktion beschleunigen. Nun wird die freie Nitrilbase abdestillirt und der Rückstand, nach dem Abkühlen, gepresst. Man erhält festes Aethyloxamid, das man aus heifsem Wasser umkrystallisirt und dann mit Kali destillirt: $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2 + 2KHO = 2C_2H_5.NH_2 + K_2C_2O_4$. Der abgepresste flüssige Diäthyloxaminsäureester wird rektifizirt und dann, nach dem Waschen mit Wasser (Wallach, *A.* 184, 64), gleichfalls mit Aetzkali destillirt (Hofmann, *B.* 3, 776): $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.O.C_2H_5 + 2KHO = (C_2H_5)_2NH + K_2C_2O_4 + C_2H_5.OH$.
In einzelnen Fällen (z. B. bei Aethylamin) kann Pikrinsäure zur Trennung der Basen benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen salpetrige Säure (s. S. 896) ermöglicht eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen, unter Verlust der Amidbasen.

Die Nitrilbasen bilden mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche, saure Salze. Sie werden daher aus saurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (Trennung der Nitrilbasen von den übrigen. Fischer, *A.* 190, 185).

Diagnose einer Base. Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die verschiedensten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergiebt sich daraus eine aufserordentliche Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel C_3H_9N nicht weniger als vier Körper:

$(CH_3)_3N$	$CH_3(C_2H_5)NH$	$CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$	$(CH_3)_2CH.NH_2$.
Trimethylamin	Methyläthylamin	Propylamin	Isopropylamin.

Die Konstitution dieser Basen ist theilweise ermittelt, sobald der Gehalt an typischem Wasserstoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so kommt ihm die erste Formel zu, für eine Imidbase ergiebt sich die zweite Formel, und nur bei einer Amidbase C_3H_9N sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thun haben.

Die Amidbasen werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1. man löst einige Centigramme der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkalilösung und dann einige Tropfen Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isonitrils auf (HOFMANN, *B.* 3, 767): $CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O$.

2. Benzoylchlorid wirkt nur auf Amidbasen. Es entstehen indifferente, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche, substituirte Benzamide: (HOFMANN, *B.* 5, 716). $CH_3.NH_2 + C_7H_5O.Cl = CH_3.NH(C_7H_5O) + HCl$.

3. Nur die Amidbasen lassen sich in Senföle überführen. Man löst einige Centigramme der Basen in Alkohol, giebt gleichviel CS_2 hinzu und verdampft einen Theil des Alkohols. Es entsteht das Salz einer Thiocarbaminsäure. Die rückständige Flüssigkeit wird mit nicht zu viel (H., *B.* 8, 108) einer wässerigen Sublimatlösung erwärmt, wobei der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (HOFMANN, *B.* 3, 768; 8, 107; — siehe Senföle). Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat Eisenchloridlösung benutzt (WEITH, *B.* 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildeten Senföls durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

4. Amid- und Imidbasen reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aldehyde, indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:

$$CH_3(NH_2) + \underset{\text{Oenanthol}}{C_7H_{14}O} = C_7H_{14}N.CH_3 + H_2O$$

$$2(CH_3)_2NH + C_7H_{14}O = C_7H_{14}(N[CH_3]_2)_2 + H_2O.$$

Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher zwei Moleküle einer Imidbase und nur ein Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Molekül Wasser. Die Menge des typischen Wasserstoffes in der Base lässt sich sehr einfach durch Titriren ermitteln. Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol C_6H_6 und lässt aus einer Bürette eine Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, so lange noch eine Abscheidung von Wassertropfen erfolgt (SCHIFF, *A.* 159, 158).

5. Salpetrige Säure wirkt nur auf Amid- und Imidbasen leicht ein. Erstere werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol und Ammoniak eintritt. $CH_3.NH_2 + H_2O = CH_3.OH + NH_3$. Dann wirkt die salpetrige Säure sekundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickstoff und Wasser zersetzt wird. In den Imidbasen tritt eine Substitution des H durch NO ein, man erhält Nitrosoderivate (GEUTHER, *A.* 128, 151): $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2N(NO) + H_2O$. Dieses Nitrosodiäthylin ist ein indifferenter, flüssiger, flüchtiger Körper, der beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure Diäthylamin regenerirt. $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$. Hieraus ergiebt sich folgende Trennungsmethode der Basen (HEINTZ, *A.* 138, 319). Das Gemenge der flüchtigen Basen (z. B. Mono-, Di- und Triäthylamin) wird an Salzsäure gebunden und die koncentrirte Lösung der Hydrochloride mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumnitrit destillirt. Es geht Nitrosodiäthylin über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbeitet. Der Rückstand der Destillation liefert beim Kochen mit Aetzkali reines Triäthylamin.

6. Versetzt man eine Amidbase mit 2 Molekülen Brom und 2 Molekülen Kalilauge, so entsteht ein alkylirter Bromstickstoff. $CH_3.NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = CH_3.NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$. Eine Imidbase wird bei gleicher Behandlung in Alkylenbromid und die primäre Base gespalten. Sekundäre Basen, die ein zweiwerthiges Alkoholradikal enthalten, tauschen mit Brom und Natronlauge ihr freies Wasserstoffatom gegen Brom aus (HOFMANN, *B.* 16, 559). $C_8H_{14}.NH + Br_2 + NaOH = C_8H_{14}NBr + NaBr + H_2O$.

7. Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf die Basen $C_nH_{2n+3}N$ ein und erzeugt alkylirte Sulfaminsäuren. $NH(C_2H_5)_2 + SO_3 = N(C_2H_5)_2.SO_3H$. Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser wird meist aber nur eine kleine Menge der Sulfaminsäure erhalten; es entstehen gleichzeitig Syrupe (vielleicht Anhydride der Sulfaminsäuren enthaltend), welche beim Kochen mit Barytwasser leicht in Sulfaminsäuren umgewandelt

werden können. Die Reaktion gelingt sogar mit einer tertiären Base (z. B. Triäthylamin), doch erhält man hierbei keine Säure, sondern einen krystallisirten, neutralen Anhydrokörper (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1264). $N(C_2H_5)_3 + SO_3 = N(C_2H_5)_3 \langle {SO_2 \atop O}$.
Die alkylirten Sulfaminsäuren sind fest, leicht löslich in Wasser und zersetzen sich nicht beim Aufkochen mit Wasser.

Das Verhalten der Basen der Fettreihe gegen SO_3 weicht völlig ab von jenem der Basen der aromatischen Reihe, welche den Stickstoff im aromatischen Kern enthalten. Diese verbinden sich, schon mit Vitriolöl, zu Sulfonsäuren. $C_6H_5.NH_2 + SO_3 = SO_3H.C_6H_4.NH_2$. Es tritt also das Schwefelsäureanhydrid mit dem Kohlenstoff der Base in Verbindung, während bei den Basen der Fettreihe eine Anlagerung von SO_3 an den Stickstoff der Base erfolgt.

8. Ganz wie SO_3 wirkt auch Sulfurylchlorid auf die Basen ein. Wendet man Hydrochloride der Basen an, so entstehen zunächst Chloride der Sulfaminsäuren, welche durch einen Ueberschuss an Base in ein Amid der Sulfaminsäure übergehen. Diese Amide entstehen sofort bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf freie Basen (A. BEHREND, *A.* 222, 118). I. $NH(CH_3)_2.HCl + SO_2.Cl_2 = N(CH_3)_2.SO_2.Cl + 2HCl$. — II. $N(CH_3)_2.SO_2Cl + NH(CH_3)_2 = N(CH_3)_2.SO_2.N(CH_3)_2 + HCl$.

9. Zinkäthyl wirkt sehr lebhaft auf primäre und sekundäre Basen ein, nicht aber auf tertiäre. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung: $2NH_2R + Zn(C_2H_5)_2 = N_2H_2R_2.Zn + 2C_2H_6$ oder $2NHR_2 + Zn(C_2H_5)_2 = N_2R_4.Zn + 2C_2H_6$ (GAL, *Bl.* 39, 582).

Die primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich direkt mit Alkylcarbimiden und Senfölen zu Harnstoffderivaten. $NH(CH_3)_2 + C_2H_5.NCO = NH(C_2H_5).CO.N(CH_3)_2$. In dieser Reaktion verhalten sich die Alkoholbasen ganz wie Ammoniak. Auch gegen Säureester verhalten sie sich diesem analog. So entsteht aus Essigäther und Aethylamin Aethylacetamid. $C_2H_3O_2.C_2H_5 + NH_2(C_2H_5) = C_2H_3O.NH(C_2H_5) + C_2H_5.OH$.

Umwandlung der primären Basen $C_nH_{2n+3}N$ in Säurenitrile $C_nH_{2n-1}N$ siehe Säurenitrile $C_nH_{2n-1}N$.

Ein Verfahren von allgemeinster Anwendbarkeit zur Bestimmung der Substitution in Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit Methyljodid, welches leichter als Aethyljodid einwirkt (HOFMANN). Man digerirt gleiche Moleküle der Base und Methyljodid, zerlegt das gebildete Jodid durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wieder Methyljodid einwirken, und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Jodid erhält. Hat man in dieser Weise dreimal Methyl einführen können, so lag eine Amidbase vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens drei Atomen Kohlenstoff ist hierdurch die Konstitution derselben erschlossen (s. S. 896). Bei den höheren Homologen wächst natürlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer Konstitution. So giebt es acht Basen $C_4H_{11}N$: 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. Nach der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermittelung der Natur des Alkyls über. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, welche es gestattet, die Radikale einzeln zu erkennen. Vielleicht eignet sich zu diesem Zweck der Jodwasserstoff. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280° Methan oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Stadien: 1. $CH_3.NH_2 + HJ = CH_3J + NH_3$. — 2. $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$. — Für die Spaltung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Temperatur zersetzen sich nicht blos die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der übrigen Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):

$$(C_2H_5)_3N.HCl = C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2NH$$
$$(C_2H_5)_2NH.HCl = C_2H_5Cl + C_2H_5.NH_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Haloïdsalze gemischter, methylhaltiger Ammoniumbasen verlieren bei der trocknen Destillation eine Methylgruppe (LOSSEN, *A.* 181, 377):

$$(C_2H_5)_3(CH_3).NCl = (C_2H_5)_3N + CH_3Cl$$
$$(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2CH_3N + CH_3Cl$$
$$C_2H_5(CH_3)_3NCl = (C_2H_5)(CH_3)_2N + CH_3Cl.$$

Während Amid-, Imid- und Nitrilbasen unzersetzt flüchtig sind, zerfallen alle Ammoniumbasen in der Wärme, unter Bildung von Nitrilbasen.

Die Ammoniumbasen mit einerlei Alkyl (aufser Methyl) scheiden bei der trocknen Destillation ein Alkylen C_nH_{2n} ab. $N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O$. Tetramethyliumhydrat $N(CH_3)_4.OH$ zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin. Enthält eine Ammoniumbase verschiedene Alkyle, darunter eine Methylgruppe, so bleibt das Methyl stets in der entstehenden Nitrilbase (HOFMANN, *B.* 14, 495).

$N(CH_3)(C_2H_5)_2(C_5H_{11}).OH = N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. — $N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11})(C_6H_5).OH = N(CH_3)(C_5H_{11})(C_6H_5) + C_2H_4 + H_2O$.

Die Jodide der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Pentajodiden (WELTZIEN, *A.* 86, 292; 91, 33).

Geschwindigkeit der Einwirkung von CO_2 auf eine wässerige Lösung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Isoamylamin, in Gegenwart von KCl: A. MÜLLER, *Bl.* 43, 578.

1. **Methylamin** $CHN_5 = CH_3.NH_2$. *Vorkommen.* Im thierischen Oele, durch trockene Destillation der Knochen bereitet (ANDERSON, *A.* 88, 44). Im Kraute von Mercurialis annua oder M. perennis (REICHARDT, *J.* 1863, 457; *Z.* 1868, 734; SCHMIDT, *A.* 193, 73). In der Häringslake (TOLLENS, *Z.* 1866, 516; BOCKLISCH, *B.* 18, 1922). Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, *J.* 1873, 686), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, *A. ch.* [5] 1, 444). In den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). — *Bildung.* Beim Destilliren von Methylcarbimid oder von Methylisocyanurat mit Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 318). Entsteht in kleiner Menge aus Methyljodid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 79, 19). Beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf 300° (BERTHELOT, *J.* 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der sechsfachen Menge Holzgeist auf 285°, so entstehen Trimethylamin und Tetramethyliumchlorid (WEITH, *B.* 8, 458). Noch leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, *Bl.* 24, 121). Aus Holzgeist und Chlorzinkammoniak bei 200—220° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 639). Beim Erhitzen von Morphin (WERTHEIM, *A.* 73, 210), Codeïn (ANDERSON, *A.* 77, 374), Kreatin und Sarkosin (DESSAIGNES, *J.* 1855, 731) mit festem Aetzkali, oder von Glycin mit Baryumoxyd (CAHOURS, *A.* 109, 28). Bei der Einwirkung von Chlor auf Kaffeïn (ROCHLEDER, *J.* 1850, 435) oder Theobromin (ROCHLEDER, HLASIWETZ, *J.* 1850, 437). Beim Behandeln von Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure (GEISSE, *A.* 109, 282). Aus Methylnitrat und NH_3 (JUNCADELLA, *A.* 110, 255). Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDIUS), oder beim Ueberleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf 110° erhitzt ist (DEBUS, *A.* 128, 200). Aus Acetamid mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 765). — *Darstellung.* Aus Chlorpikrin mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, *A.* 184, 51). — Aus Methylnitrat und Ammoniak (JUNCADELLA [1859] *C. r.* 48, 342; LEA, *J.* 1862, 327). Man erhitzt (gleiche Moleküle) Methylnitrat und Ammoniak (in Holzgeist gelöst) auf 100°, zerlegt das Produkt mit Natron, bindet die freien Basen an HCl und behandelt die getrockneten salzsauren Salze mit absolutem Alkohol. Die in Lösung gegangenen Salze werden durch NaOH zerlegt, die freien Basen an H_2SO_4 gebunden und die bei 110° getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierdurch gehen Di- und Trimethylaminsalz und nur sehr wenig Monomethylaminsulfat in Lösung. Das zurückbleibende Methylaminsulfat zerlegt man mit Kali und behandelt das freie Methylamin, in wässeriger Lösung bei 0°, mit (1 Molekül) Oxaläther. Das gebildete Dimethyloxamid löst man in heifsem Wasser und filtrirt, sobald den Nadeln des Dimethyloxamids Körner von Oxamid sich beimengen (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 324). — Man versetzt in der Kälte eine Mischung von 1 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit zehnprocentiger Kalilauge bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit und giefst diese dann langsam in eine 30procentige Lösung von 3 Mol. Kali, so dass das Gemisch stets 60—70° zeigt. Man digerirt bei dieser Temperatur bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist und destillirt dann das Methylamin ab. Dasselbe enthält nur noch wenig NH_3 beigemengt (HOFMANN, *B.* 15, 765; vgl. *B.* 18, 2741). — Verarbeitung und Scheidung von rohem, käuflichem Methylamin: A. MÜLLER, *Bl.* 42, 202.

Stark ammoniakalisch riechendes Gas, wird etwas unter 0° flüssig. Leicht entzündlich; brennt mit gelber Flamme. Zerfällt bei Rothgluth in NH_3, HCN, H und CH_4. Entzündet man eine wässerige Lösung von Methylamin, so hält der Rücktand Blausäure. 1 Vol. Wasser löst bei 12,5° 1150 Vol. und bei 25° 959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: sie bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salzsaurem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit Platinchlorür zu einer grünen Verbindung ($PtCl_2.2CH_3.NH_2$ — dem „grünen Salz" von MAGNUS entsprechend). — Verhalten des Methylamins: LEA, *J.* 1862, 327. Neutralisationswärme des Methylamins durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. Die Salze des Methylamins sind meist sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol. — $CH_3.NH_2.HCl$. Grofse, zerfliefsliche Blätter. Unlöslich in $CHCl_3$ (ROMBURGH, *R.* 3, 399). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle; — $CH_3.NH_2.HCl.HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618).

— $(CH_3NH_2.HCl)_2.PdCl_2$; — $(CH_3.NH_2)_2.PdCl_3 + H_2O$ (?) (LEA). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.IrCl_4$. Tiefbraunrothe, sehr kleine, hexagonale Tafeln (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, hexagonale (LÜDECKE, *J.* 1880, 511) Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 1,97—2,14 Thle. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). — $(CH_3.NH_2.HCl)_2.PtBr_4$. Glänzende, zinnoberrothe Krystalle (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 89). — $(CH_3.NH_2)_2.PtCl_2$. Unlösliches grünes Pulver; liefert beim Erhitzen mit Methylamin das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz $(CH_3.NH_2)_4.PtCl_2$ (WÜRTZ). — $CH_3.NH_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). Krystallisirt auch wasserfrei in monoklinen Formen (TOPSOË). — $CH_3.NH_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Säulen, leicht löslich in Wasser (SCH.). — $CH_3.NH_2.HBr$. Blätter. — $5(CH_3.NH_2.HJ) + 3BiJ_3$. Zinnoberrother Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 312); — $3(CH_3.NH_2.HJ) + 2BiJ_3$. Krystallinischer Niederschlag (KRAUT). — $CH_3.NH_2.HNO_3$. Zerfliefsliche, geradrhombische Prismen. Schmelzp.: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $(CH_3.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefsliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). — $N(CH_3)H_3.SO_4.CH_3$. Nadeln oder Schuppen, in Wasser äufserst löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). — $CH_3.NH_2.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 692). — $(CH_3.NH_3)_2O.3Vd_2O_5 + 3H_2O$ (BAILEY). — $(CH_3.NH_2)_2.H_2CO_3$. Krystalle. — Oxalat $(CH_3.NH_2)_2.C_2H_2O_4$. Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

s-Dimethylsulfamid $C_2H_8N_2SO_2 = SO_2(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von SO_2Cl_2 in absolutem Aether in eine Lösung von Methylamin in absolutem Aether (FRANCHIMONT, *R.* 3, 418). Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann vom Salmiak ab und verdunstet die ätherische Lösung, giebt zum Rückstand etwas Wasser und schüttelt die wässerige Lösung wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt Dimethylsulfamid.

Rhombische Prismen. Schmelzp.: 78°. Schmeckt süfs. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn, etwas löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit HCl. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Dinitrodimethylsulfamid $C_2H_6N_4SO_6 = SO_2(N.CH_3.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. s-Dimethylsulfamid in 10 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* 3, 419). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um.

Stark glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 90°. Verpufft bei etwa 160°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether und Ligroïn, reichlich löslich in heifsem Alkohol.

Methyldichloramin $CH_3.NCl_2$. *Darstellung.* Wie Aethyldichloramin (KÖHLER, *B.* 12, 771). — Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 59—60°. Reizt stark zu Thränen. Wird von warmem Wasser nicht zersetzt.

Methyldibromamin $CH_3.NBr_2$. *Darstellung* Durch Einwirkung von Brom und Kali auf salzsaures Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 767). — Aeufserst stechend riechende Flüssigkeit. Wird von Salzsäure allmählich in Methylamin zurück verwandelt.

Methyldijodamin $CH_3.NJ_2$ entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Methylaminlösung (WÜRTZ). — *Darstellung.* Man versetzt salzsaures Methylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (RASCHIG, *A.* 230, 222). — Granatroth. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion. Zersetzt sich bald, auch unter Wasser. Ammoniak wirkt nach folgender Gleichung ein: $CH_3.NJ_2 + NH_3 = NHJ_2 + NH_2.CH_3$ (RASCHIG). Bei mehrtägigem Stehen mit Kalilauge entweicht Methylamin (RASCHIG). $3CH_3.NJ_2 + 6KOH = 3NH_2.CH_3 + 2KJO_3 + 4KJ$.

Dimethylamin $C_2H_7N = (CH_3)_2NH$. *Vorkommen.* In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924). — *Bildung.* Aus Methyljodid und Ammoniak, neben $N(CH_3)_4J$ u. s. w. (HOFMANN, *J.* 1862, 329). Bei der Destillation von saurem schwefligsauren Aldehydammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (PETERSEN, *A.* 102, 317). Durch Kochen von 2 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ mit 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) (BAEYER, CARO, *B.* 7, 964 u. *B.* 8, 616). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_2NH + C_6H_4(NO).OH$ (Nitrosophenol). Bei der Fäulniss von Fischen (BOCKLISCH, *B.* 18, 87). — *Darstellung.* Um salzsaures Dimethylamin von beigemengtem Salmiak zu befreien, behandelt man es mit $CHCl_3$, in welchem Salmiak unlöslich ist (R. BEHREND, *A.* 222, 119).

Bei 8—9° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich mit Sulfurylchlorid zu Dimethylsulfaminsäurechlorid $N(CH_3)_2.SO_2.Cl$ und zu dem Dimethylamid $[N(CH_3)_2]_2.SO_2$. Verbindet sich mit Aceton zu Dimethyldiacetonamin $C_8H_{17}NO$. Liefert mit $COCl_2$ Chlorameisensäure-Dimethylamid $CClO.N(CH_3)_2$. Brom, in eine wässerige Dimethylaminlösung eingetragen, wirkt zunächst nach der Gleichung: $2NH(CH_3)_2 + Br_2 + H_2O = NH(CH_3)_2.$

$HBrO + NH(CH_3)_2.HBr$. Durch überschüssiges Brom wird das Tribromid $N(CH_3)_2Br_3$ gefällt (RASCHIG, *B.* 18, 2250). Reaktionen des Dimethylamins: VINCENT, *Bl.* 33, 156. Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. — Salzsaures Dimethylamin löst sich leicht in $CHCl_3$ (BEHREND, *B.* 15, 1611). (Unterschied vom Methylaminsalz.) — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $(CH_3)_2.NH.HCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.5HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.SnCl_4$. Grofse, trimetrische Tafeln (HJORTDAHL, *J.* 1882, 474). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_3.CuCl_2$. Zerfliefslich (TOPSOË). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.CuCl_2$. Trimetrische (?) Krystalle (TOPSOË). — $(CH_3)_2.NH.HCl.CuCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.IrCl_4$. Braunrothe, trimetrische Prismen (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $[(CH_3)_2.NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rhombische Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1880, 512; TOPSOË, *J.* 1883, 618)). Dimorph; krystallisirt in zwei rhombischen Formen (HJORTDAHL). — $(CH_3)_2.NH.HCl.AuCl_3$. Grofse, gelbe, glänzende, monokline Tafeln (HJORTDAHL; TOPSOË). — $NH(CH_3)_2.HBr$ (RASCHIG). — Tribromid $C_2H_{10}Br_3NO_2 = N(CH_3)_2Br_3 + 2H_2O$. Gelber, flockiger Niederschlag, erhalten durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine wässerige Dimethylaminlösung (RASCHIG, *B.* 18, 2249). Zersetzt sich bei 60° unter Abgabe von Brom. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Salzsäure. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Entwickelt mit NH_3 Sticktoff. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Salzsäure nach der Gleichung: $N(CH_3)_2Br_3 + 2HCl = NH(CH_3)_2.HCl + 3Br + Cl$. — $[(CH_3)_2.NH.HBr]_2.PtBr_4$. Braunrothe, in Wasser schwer lösliche, trimetrische Nadeln (HJORTDAHL). — $[(CH_3)_2.NH.HJ]_5.3BiJ_3$; — $[(CH_3)_2.NH.HJ]_3.2BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 314). — $(CH_3)_2NH.HNO_3$. Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 73—74° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Sehr löslich in absolutem Alkohol. — $(CH_3)_2.NH.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — $[(CH_3)_2.NH_2]_2O.3Vd_2O_5 + 4H_2O$ (BAILEY).

Joddimethylamin $C_2H_6JN = N(CH_3)_2J$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Dimethylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (RASCHIG, *A.* 230, 223). — Schwefelgelber, unbeständiger Niederschlag. Liefert mit Ammoniak $NJ_3.NH_3$. Kalilauge bewirkt Zerlegung in Dimethylamin, KJ und KJO_3.

Nitrosodimethylamin $C_2H_6N_2O = (CH_3)_2N.NO$. *Darstellung.* Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 200 g salzsaurem Dimethylamin in 100 g H_2O wird allmählich mit einer heifsen Lösung von 180 g $NaNO_2$ in 200 g Wasser versetzt und dann fast zur Trockne destillirt. Das Destillat säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt. Durch Zusatz von K_2CO_3 zum Destillat wird das freie Nitrosodimethylamin abgeschieden (RENOUF, *B.* 13, 2170).

Gelbliches Oel. Siedep.: 148,5° bei 724 mm. Reagirt alkalisch. Zerfällt beim Kochen mit HCl in salpetrige Säure und Dimethylamin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. Scheidet sich beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base aus. Nadeln; wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

Nitrodimethylamin $C_2H_6N_2O_2 = N(CH_3)_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen des Nitrates von a-Dimethylharnstoff $NH_2.CO.N(CH_3)_2$ in höchst konc. HNO_3 (FRANCHIMONT, *R.* 2, 123; 3, 224). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Entsteht ebenso aus Dimethylacetamid und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (FRANCHIMONT, *R*, 2, 343) oder besser durch Auflösen von Sulfophenyldimethylamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ROMBURGH, *R.* 3, 9).

Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 57—58°. Siedep.: 187°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol. Liefert, bei der Reduktion mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub, Dimethylhydrazin und etwas Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 427).

Trimethylamin $C_3H_9N = (CH_3)_3N$. *Vorkommen.* In den Blättern von Chenopodium vulvaria (DESSAIGNES, *J.* 1851, 481), in den Blüthen von Crataegus Oxyacantha (WICKE, *A.* 91, 121), im Mutterkorn (Secale cornutum) (WALZ, *J.* 1852, 552), in der Häringslake (WERTHEIM, *J.* 1851, 480; WINKLES, *A.* 93, 311), im Leberthran (?—WINKLER, *J.* 1852, 553), im Kalbsblute (DESSAIGNES, *J.* 1857, 382), im Menschenharn (DESSAIGNES, *A.* 100, 218), im Thieröle (ANDERSON, *A.* 80, 51).

Bildung. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Methyljodid, Methylamin und Dimethylamin (HOFMANN, *A.* 79, 16). Bei der Destillation von Tetramethyliumhydrat (HOFMANN, *A.* 93, 325). Bei der Destillation von Narkotin (WERTHEIM, *A.* 73, 208) oder Codeïn (ANDERSON, *A.* 77, 376) mit Kali. Bei der Fäulniss von Hefe (A. MÜLLER, *J.* 1857, 402; HESSE, *J.* 1857, 403), und von Weizenmehl (SULLIVAN, *J.* 1858, 231). Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel $(CH_3)_3N$ gebildet (VINCENT, *Bl.* 27, 150).

Darstellung. Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Darstellung des Platindoppelsalzes (EISENBERG, *B.* 13, 1669). — Man neutralisirt

das rohe, käufliche Trimethylamin mit H_2SO_4, verdunstet die Lösung zum Syrup und giebt dann das mehrfache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Dadurch wird nur Monomethylaminsulfat gefällt. Aus den in Lösung gegangenen Sulfaten werden die Basen in Freiheit gesetzt, ihr Gehalt bestimmt und dieselben dann (den Titer des Trimethylamins, als von primären Basen herrührend, berechnet) bei 0° mit (½ Mol.) Oxaläther vermischt. Man lässt 24 Stunden bei 0° stehen, filtrirt dann den Niederschlag ab und destillirt das Filtrat aus dem Wasserbade. (Destillat = A.) Der Rückstand B liefert, beim Stehen, noch einen Niederschlag, den man mit dem ersten vereinigt. Beide Niederschläge werden mit heifsem Wasser behandelt, wobei Diisobutyloxamid zurückbleibt. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt Diisopropyloxamid. Der Rückstand B wird durch Kali zerlegt, die freien Basen in absolutem Alkohol aufgenommen und bei 0° mit (1 Mol.) Oxaläther versetzt. Nach 24 Stunden destillirt man das Gemenge und erhält dadurch freies Trimethylamin. Den nicht flüchtigen Rückstand behandelt man bei 50° mit Kalkmilch, bis zu schwach alkalischer Reaktion und erhält dann, beim Verdunsten, zunächst isopropyloxaminsaures Calcium und dann äthyloxaminsaures Calcium. Das Filtrat von letzterem Salze giebt mit Alkohol einen Niederschlag von methyloxaminsaurem Salze, und gelöst bleibt nur noch dimethyloxaminsaures Calcium (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 299). — Am raschesten erhält man reines Trimethylamin durch Destillation von Tetramethyliumhydrat.

Fischartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 9,3°. Verbrennungs- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 246. Stark basisch, in Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin, im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyl-Dimethylenamin $(CH_2)_2(CH_3)_2N_2$, Ammoniak, Cyan u. s. w. (ROMENY, *B.* 11, 835). Trimethylamin verbindet sich mit CS_2 zu $N(CH_3)_3.CS_2$. Reaktionen des Trimethylamins: VINCENT, *Bl.* 27, 194. Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Das Trimethylamin ist eine schwächere Base als Mono- oder Dimethylamin.

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei 285° in Methylaminsalz, Trimethylamin und Methylchlorid. $3N(CH_3)_3.HCl = N(CH_3)H_2.HCl + 2N(CH_3)_3 + 2CH_3Cl$. Bei 300° tritt freies Ammoniak auf, und bei 305° wird noch mehr NH_3 und CH_3Cl gebildet. (Darstellung von Methylchlorid) (VINCENT, *Bl.* 30, 187). Bromwasserstoffsaures (und ebenso jodwasserstoffsaures) Trimethylamin zerfällt bei 300° in CH_3Br, NH_3, $N(CH_3)_3$ und $N(CH_3)_4Br$. — $N(CH_3)_3.HCl.CdCl_2$. Feine Nadeln oder gröfsere, trimetrische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (HJORTDAHL, *J.* 1882, 475). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618); — $N(CH_3)_3.HCl.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_3.HCl.2HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_3.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.SnCl_4$. Leicht lösliche Würfel oder Oktaëder (HJORTDAHL). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.JrCl_4$. Braunrothe Oktaëder (VINCENT, *Bl.* 43, 154). — $[N(CH_3)_3.HCl]_2.PtCl_4$. Reguläre orangefarbene Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1880, 512; TOPSOË, *J.* 1883, 618). 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,0293 g Salz. Das Salz ist in absolutem Alkohol löslicher als das Dimethylaminplatinsalz und dieses wiederum leichter als das Monomethylamindoppelsalz (EISENBERG, *A.* 205, 139). — $N(CH_3)_3.HCl.CuCl_2 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 618). — $N(CH_3)_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe, monokline Krystalle (HJORTDAHL; TOPSOË). Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol (HESSE, *J. pr.* 71, 480). Schmelzp.: 220° (ZAY, *G.* 13, 420). — $N(CH_3)_3.HBr.CdBr_2$. Grofse, glasglänzende, sechsseitige, hexagonale Prismen (HJORTDAHL). — $[N(CH_3)_3.HBr]_2.PtBr_4$. Kubooktaëder oder Hexaëder (TOPSOË). — $[N(CH_3)_3.HJ]_3.3BiJ_3$. — $[N(CH_3)_3.HJ]_3.2BiJ_3$. Karminrothe, glänzende, sechsseitige Säulen (KRAUT, *A.* 210, 316). — $N(CH_3)_3.HNO_3$. Lange Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 153° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. — $(N[CH_3]_3H).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Dem Kalialaun gleiche Krystalle. Schmelzp.: 100° (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — $3[N(CH_3)_3]_2O.5Vd_2O_5 + 7H_2O$ (BAILEY, *Soc.* 45, 694). — Oxalat $N(CH_3)_3.C_2H_2O_4$. Rhombische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375).

Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff. $N(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen CS_2 und Alkohol (BLEUNARD, *Bl.* 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.: 125°. Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und $CHCl_3$, kaum löslich in absolutem Alkohol, CS_2, Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Koncentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und CS_2. — $(CH_3)_3N.CS_2.HCl$. — $2(CH_3)_3N.CS_2 + 3HCl$ — $2(CH_3)_3.NCS_2 + H_3PO_4$.

Tetramethyliumjodid $C_4H_{12}NJ = (CH_3)_4NJ$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ammonik auf Methyljodid (HOFMANN, *A.* 79, 16). Auch bei der Einwirkung von Methylnitrat (Methylbromid oder Methyljodid) auf eine Lösung von Methylamin (und Dimethylamin) in Holzgeist bei 100°, entsteht nur sehr wenig Di- und Trimethylamin.

dafür aber, in ansehnlicher Menge, Tetramethyliumnitrat (Darstellung dieser Ammoniumbase mit Methylnitrat und Methylamin: DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 331). Weil das Jodid in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. — Quadratische Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (OWENS); 1,841 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Giebt mit Silberoxyd das freie Tetramethyliumhydrat $(CH_3)_4N(OH)$. Dieses bildet eine feine, krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin zerfällt (HOFMANN, *B.* 14, 494).

$[N(CH_3)_4Cl]_2.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $N(CH_3)_4Cl.HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_4Cl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $[N(CH_3)_4Cl]_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $N(CH_3)_4Cl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — $([CH_3]_4N.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Oktaëder. — $(CH_3)_4N.Br$. Blättchen (DUVILLIER, BUISINE). — $[N(CH_3)_4Br]_2.PtBr_4$. Reguläre Oktaëder (TOPSOË). — $(CH_3)_4NJ_3$. Dunkelviolette, rhombische Krystalle (WELTZIEN, *A.* 99, 1). — $(CH_3)_4NJ_5$. Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline Krystalle. Ammoniak wirkt auf sie ein unter Bildung von $(CH_3)_4NJ_3.NHJ_2$, einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Körper, der bei starkem Reiben explodirt (STAHLSCHMIDT, *J.* 1863, 403). Methyljodid wirkt auf Jodstickstoff NJ_3 ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das Pentajodid $(CH_3)_4NJ_5$ und die Verbindung $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$ in rothen Krystallen, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelbe Nadeln übergehen. $2NJ_3 + 9CH_3J = 2(CH_3)_4NJ_5 + 2HJ + CHJ_3$. — $2NJ_3 + 3CH_3J = 3CHJ_3 + 2NH_3$. Die Verbindung entsteht auch direkt aus Jodoform und Tetramethyliumjodid. Sie ist in Wasser unlöslich und wird beim Kochen damit in ihre Bestandtheile zerlegt. — $(CH_3)_4Cl.JCl_3$. Gelb, entsteht aus $(CH_3)_4N.JO_3$ und HCl (WELTZIEN). Leitet man Chlor in eine Lösung von $(CH_3)_4NJ$, so entsteht erst das Pentajodid, dann aber gelbes $(CH_3)_4NCl.JCl_2$, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser farblose, quadratische Plättchen von $(CH_3)_4NCl.JCl$ bildet. — $(CH_3)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(CH_3)_4NJ + 3HgJ_2$ (RISSE). — $3[(CH_3)_4NJ] + 2BiJ_3$. Zinnoberrother, amorpher Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 316). — $(CH_3)_4N.NO_3$. Sehr grofse Blätter (aus heifsem Alkohol). Aeufsert löslich in Wasser; löslich bei 11° in 30,5 Thln. Alkohol (von 94%), viel leichter in kochendem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE). — $[(CH_3)_4N]_2.CrO_4$. Hellgelbe, trimetrische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (HJORTDAHL, *J.* 1882, 475). — $[N(CH_3)_4]_2Cr_2O_7$. Rothgelbe, trimetrische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $N(CH_3)_4.VdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — Das Pikrat des Trimethyliums schmilzt bei 312—313° (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Cyanid $N(CH_3)_4.CN$. Breite, dünne Prismen. Verflüchtigt sich bei 225—227°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol (THOMPSON, *B.* 16, 2339; CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2742). Selbst die schwächsten Säuren scheiden Blausäure ab. — $N(CH_3)_4N.CN + AgCN$. Lange, sehr feine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Säuren unter Bildung von AgCN und HCN zerlegt. Zerfällt bei der trocknen Destillation in AgCN, $N(CH_3)_3$, $CH_3.CN$ und $CH_3.NC$. — Cyaneisendoppelsalze s. Ferro- und Ferricyanwasserstoff.

Jodmethyltrimethyliumjodid $(CH_2J)N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Methylenjodid CH_2J_2 und Trimethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 376). — Nadeln; wird von NH_3 oder $N(CH_3)_3$ nicht verändert. Silberoxyd erzeugt die Base $CH_2J.N(CH_3)_3.OH$, welche beim Kochen mit überschüssigem Ag_2O in $OH.CH_2.N(CH_3)_3.OH$ übergeht.

$[CH_2J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Tafeln.

Methylhydroxylamin $CH_3.NH.OH$. *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Methylester und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 225). — $CH_3(NO)NH.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 149° (LOSSEN, *B.* 16, 827). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt (PETRACZEK, *B.* 16, 827). — $(CH_3.OH.NH.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen oder Tafeln.

2. Aethylamin $C_2H_7N = C_2H_5.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid (oder Aethylisocyanurat) und Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 325). Aus Aethylbromid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 74, 159). Bei der Fäulniss der Hefe (HESSE, *J.* 1857, 403) und des Weizenmehls (SULLIVAN, *J.* 1858, 231). Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf 300—400° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 63; WEITH, *B.* 8, 458). Entsteht leichter, aber neben viel Di- und Triäthylamin, aus Weingeist und Chlorzink-Ammoniak bei 260°, neben Aethylen (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). Bei der trockenen Destillation von Alanin (α-Amidopropionsäure) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297). Aus Acetonitril mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (MENDIUS, *A.* 121, 142). Findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317).

Aethyljodid und weifser Präcipitat $NHgH_2Cl$ liefern die ganze Reihe der Aethylbasen (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkoholischem NH_3 bei 120° (ERLENMEYER, CARL, *J.* 1875, 617; vgl. KÖHLER, *B.* 11, 1926). Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Aethylamin gebildet (KÖHLER, *B.* 11, 2093). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. Salpeteräther $C_2H_5.NO_3$ mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak zwölf Stunden lang auf 100°. Die freien Basen werden vom Ammoniak durch Neutralisiren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — HEINTZ, *A.* 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetznatron und bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisirt das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf dasjenige des Aethylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate sind in kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schiefst das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, *J.* 1861, 493). — Das bei der Chloralbereitung als Nebenprodukt gewonnene Aethylchlorid wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol von 95 %, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, destillirt das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In den erhaltenen Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, *B.* 3, 109, 776). Daneben entsteht auch viel Aethylamin (DUVILLIER, BUISINE). Man neutralisirt das Produkt mit HCl, filtrirt vom Salmiak, scheidet aus dem Filtrat die freien Basen ab und bindet diese an H_2SO_4. Durch Behandeln der Sulfate mit starkem Alkohol entfernt man die letzten Spuren NH_3, dann werden die Sulfate durch NaOH zerlegt, die freien Basen in Wasser aufgenommen und bei 0° mit (1 Mol.) Oxaläther versetzt. Man filtrirt das gebildete Diäthyloxamid ab, destillirt das Filtrat, wobei Triäthylamin übergeht und noch etwas Diäthyloxamid ausfällt und kocht dann den Rückstand zwölf Stunden lang mit dem zehnfachen Volumen Wasser. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Diäthylamindioxalat. Die Mutterlauge davon wird durch Natron zerlegt, die freien Basen wieder mit Oxaläther behandelt und der gebildete Oxaminsäureester bei 50° durch Kalkmilch zerlegt. Aus der Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, äthyloxaminsaurer Kalk; das Filtrat davon giebt, mit Alkohol, einen Niederschlag von diäthyloxaminsaurem Kalk, den man mit trockenem Aether wäscht (DUVILLIER, BUISINE).

Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 18,7°; spec. Gew. = 0,6964 bei 8°. Brennbar. Verbrennungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 244. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässerigen Lösung durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und fällt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdehydrat lösen sich im überschüssigen Aethylamin (Trennung von Al_2O_3 und Fe_2O_3). Das salzsaure Salz zerfällt bei der trockenen Destillation in Mono- und Diäthylamin, NH_3, C_2H_4 und C_2H_5Cl (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508). Chromsäurelösung oxydirt das Aethylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN, *J.* 1863, 327). — Reaktionen des Aethylamins: E. MEYER, *J.* 1856, 520; LEA, *J.* 1862, 330.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 329. — $C_2H_5.NH_2.HCl$. Zerfliefsliche Blätter. Schmelzp.: 76—80°; siedet bei 315—320° unter Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 35,97 (ber. = 35,95) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). In Alkohol löslich. — $C_2H_5NH_2.HgCl_2$. *Bildung.* Aus alkoholischem Sublimat und alkoholischem Aethylamin (KÖHLER, *B.* 12, 2323). — Krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in heifser, verdünnter Salzsäure. Giefst man wässerige Sublimatlösung in überschüssige, wässerige Aethylaminlösung, so fällt die Verbindung $2C_2H_5.NH_2 + HgCl_2 + 2HgO$ als weifser Niederschlag aus. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifser verdünnter Salzsäure (KÖHLER). — Beim Kochen von Aethylamin mit überschüssiger Sublimatlösung, scheidet sich ein gelbes Salz ClHg.OHg. $NH(C_2H_5)$ aus, während die in Blättchen krystallisirende Verbindung $ClHg.NH(C_2H_5)$ gelöst bleibt (KÖHLER, *B.* 12, 2208). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $C_2H_5.NH_2.HCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). Zerfliefslich (WÜRTZ; KÖHLER, *B.* 12, 2211, 2324). — $C_2H_5.NH_2.HCl.5.HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. — $C_2H_5.NH_2.HCl.HgCy_2$. Blättchen (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 342). — $(C_2H_5.NH_2HCl)_2.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PdCl_2$ (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — Aethylamin und $PdCl_2$: MÜLLER, *A.* 86, 366. — $2C_2H_5.NH_2.PtCl_2$. Rehfarbenes Pulver. Verbindet sich mit Aethylamin zu $4C_2H_5.NH_2.PtCl_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich. — $4C_2H_5.NH_2 + PtSO_4$. — Ebenso entsteht mit Ammoniak: $2C_2H_5.NH_2 + 2NH_3 + PtCl_2$. Nadeln (GORDON, *B.* 3, 174). — $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, flache Rhomboëder (WELTZIEN, *A.* 93, 272). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). Spec. Gew. = 2,255 bei 19° 4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). — $C_2H_5.NH_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe, monokline (TOPSOË) Prismen, in Wasser leicht löslich. — $C_2H_5.NH_2.H_2S$. Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. — $(C_2H_5.NH_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefslich, in Alkohol leicht löslich. — $(C_2H_5.NH_3)Al(SO_4)_2$ +

$12H_2O$. Oktaëder, löslich in 6,89 Thln. Wasser bei 25°. — $C_2H_5.NH_3.MgPO_4 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz (MEYER). — $C_2H_5.NH_2.HVdO_3$ (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — $(C_2H_5.NH_3)_2O.3Vd_2O_5 + 3H_2O$ (BAILEY). — $C_2H_5.NH_2.MoO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (MEYER).

$(C_2H_5NH_2)_2.H_2CO_3$ (WÜRTZ). — Dioxalat $NH_2(C_2H_5).C_2H_2O_4$. Blättchen des rhombischen Systems (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 376). — Oxalat $[NH_2(C_2H_5)]_2.C_2H_2O_4$ (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Monokline Krystalle (L.). — Pimelinsaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_7H_{12}O_4$ (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — Camphersaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$. Kleine Nadeln (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 242). — Schleimsaures Aethylamin $(NH_2.C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_8 + 8H_2O$. Schiefe rhombische Prismen (BELL, *B.* 10, 1861).

$NH(C_2H_5)_2.C_2H_4.PtCl_2$ (MARTIUS, GRIESS, *A.* 120, 326).

Aethyldichloramin $C_2H_5.NCl_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in wässerige Aethylaminlösung (WÜRTZ). — *Darstellung.* Man destillirt salzsaures Aethylamin wiederholt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, *B.* 9, 146).

Höchst stechend riechendes Oel. Siedep.: 88—89° bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei 15°. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zerfällt bei längerem Aufbewahren in HCl, NH_3, $C_2H_5.NH_2$, $CHCl_3$, Acetonitril und Acetylchlorid (KÖHLER, *B.* 12, 1870). Die völlig reine Substanz lässt sich, unter Wasser, unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, *B.* 12, 2129). Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, *A.* 107, 281). $C_2H_5.NCl_2 + 2H_2S = C_2H_5.NH_2 + 2HCl + 2S$. Alkalien zersetzen es in Essigsäure und Ammoniak. $C_2H_5.NCl_2 + 3KHO = C_2H_3KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$. Zinkäthyl bildet Triäthylamin. Verhält sich gegen viele Körper wie freies Chlor (PIERSON, HEUMANN, *B.* 16, 1047). So wird z. B. aus Anilin und Aethyldichloramin Di- und Trichloranilin gebildet. I. $C_2H_5.NCl_2 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3Cl_2.NH_2 + C_2H_5.NH_2$. — II. $3C_2H_5.NCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_2Cl_3.NH_2 + 3C_2H_5.NH_2$. Mit p-Toluidin entsteht p-Azotoluol, mit Hydrazobenzol Azobenzol. $C_2H_5.NCl_2 + C_6H_5(NH).(NH).C_6H_5 = C_6H_5N{:}N.C_6H_5 + C_2H_5.NH_2 + 2HCl$.

Ebenso entstehen **Aethyldijodamin** $C_2H_5NJ_2$, schwarzblaue Flüssigkeit, und **Aethyldibromamin** $C_2H_5.NBr_2$ (WÜRTZ).

Diäthylamin $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethyljodid (HOFMANN, *A.* 73, 91; *J.* 1861, 494) oder auf Salpeteräther (LEA, *J.* 1861, 493). — *Darstellung.* Man kocht schwefelsaures Nitrosodiäthylin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, *B.* 8, 622). Man kocht Dinitrodiäthylanilin mit verdünnter Kalilauge (spec. Gew. = 1,08) (ROMBURGH, *R.* 2, 39). Aus rohem Aethylchlorid s. Aethylamin.

Brennbare Flüssigkeit. Siedep.: 57,5° (HOFMANN). Siedep.: 55,5° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,72623 bei 0°; Ausdehnungskoëfficient: OUDEMANS, *R.* 1, 59. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 397. In Wasser sehr leicht löslich; starke Base. Das Nitrat zerfällt bei 170° plötzlich unter Bildung von Nitrosodiäthylamin (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95). — Reaktionen: LEA, *J.* 1862, 331. — $(C_2H_5)_2NH.HCl$. Nicht zerfliefsliche Blätter (aus Aether-Alkohol). Lange Nadeln und Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). Leicht löslich in $CHCl_3$ (BEHREND, *A.* 222, 119). Schmelzp.: 215—217°; Siedep.: 320—330° (WALLACH, *A.* 214, 275). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 1650). — $(C_2H_5)_2.NH.HCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). — $[(C_2H_5)_2NH.HCl]_2.5HgCl_2$. Dimorph; die α-Modifikation ist monoklin (TOPSOË). — $(C_2H_5)_2NH.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_2.NH.HCl.AuCl_3$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_2.NH.HCl)]_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_2.NH.HBr]_2.PtBr_4$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_2.NH.H_2S$. Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. — Dioxalat $(C_2H_5)_2.NH.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 342).

Nitrosodiäthylin $C_4H_{10}N_2O_2 = (C_2H_5)_2N(NO)$. *Bildung.* Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumnitrit (GEUTHER, *A.* 128, 251; *J.* 1871, 695). — Gebliches Oel. Siedep.: 176,9° (kor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Dampfdichte = 3,36 (ber. = 3,53) (KNECHT, *B.* 10, 979). Zerfällt mit konc. HCl in Diäthylamin und salpetrige Säure. Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet NH_3 und $C_2H_5.NH_2$. H_2S ist ohne Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin. Entwickelt mit P_2O_5 Aethylen (MICHAEL, *B.* 14, 2106).

Triäthylamin $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethyljodid (HOFMANN, *A.* 73, 91; *J.* 1861, 494) oder auf Aethylnitrat (LEA, *J.* 1861, 493). — *Darstellung.* Aus Salpeteräther (LEA, *J.* 1862, 331); durch Destillation von

Teträthyliumhydrat. Man behandelt rohes Aethylamin (aus $C_2H_5.Cl$ und NH_3 bereitet), in alkoholischer Lösung, mit C_2H_5Cl (DUVILLIER, BUISINE).

Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.: 89—89,5° bei 736,5 mm (BRÜHL, *A.* 200, 186). Kritische Temperatur: 267,1° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Leichter als Wasser. Starke Base. Beim starken Einkochen eines Triäthylaminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung von wenig Nitrosodiäthylin (GEUTHER, *Z.* 1866, 513). Zerlegt α- oder β-Brompropylen C_3H_5Br bei 100° in HBr und Allylen. Ebenso wird bei 100° Isopropyljodid in HJ und Propylen zerlegt, während beim Erhitzen von Triäthylamin mit Isopropyljodid und absolutem Alkohol Aethylisopropyläther gebildet wird. Ebenso entstehen aus Triäthylamin und Pseudobutyljodid HBr und Isobutylen, während in Gegenwart von absolutem Alkohol Aethylisobutyläther gebildet wird (REBOUL, *J.* 1881, 408).

$(C_2H_5)_3N.HCl^1/_2.HgCl_2$. Hexagonale Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.CuCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HCl.AuCl_3$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (TOPSOË). In Wasser sehr leicht löslich (HOFMANN). — $[(C_2H_5)_3N.HBr]_2.PtBr_4$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_3N.HJ.BiJ_3$. Scharlachrothe, kurze, trikline(?) Prismen (KRAUT, *A.* 210, 317). — $(C_2H_5)_3N.HNO_3$. Schmelzp.: 98—99° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). — Oxalat $(C_2H_5)_3N.C_2H_2O_4$. Rektanguläre, trimetrische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375).

Teträthyliumhydrat $(C_2H_5)_4N.OH$. Das Jodid $(C_2H_5)_4NJ$ dieser Base entsteht aus Triäthylamin und Aethyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 257). Aus dem Jodid erhält man die freie Base durch Silberoxyd.

Aeußerst zerfließliche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Stark alkalisch, verseift Fette, macht die Haut schlüpfrig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trockenen Destillation: $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$. Verbindet sich mit Aethyljodid wieder zu Teträthyliumjodid.

Salze: HOFMANN; CLASSEN, *J.* 1864, 420. — $(C_2H_5)_4.N.Cl_2J$. Reguläre Krystalle (TILDEN, *Z.* 1866, 350). — $[(C_2H_5)_4N.Cl]_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 620). — $(C_2H_5)_4NCl.HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_4NCl.2HgCl_2$. Trikline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_4NCl.3HgCl_2$. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $3N(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblose, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 344). — $[(C_2H_5)_4NCl]_2.CuCl_2$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$. Citronengelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_4NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Monokline Krystalle (TOPSOË). — $(C_2H_5)_4NBr_3$. Hellorangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Giebt mit einer alkoholischen Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* 3, 284). — $3N(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Bräunlichgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 341). — $(C_2H_5)_4NJ$. Große Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Wird aus der wässerigen Lösung durch Aetzkali gefällt. — $(C_2H_5)_4NJ_3$. Quadratische Prismen (WELTZIEN, *B.* 91, 33). — $(C_2H_5)_4NJ.HgJ_2$ (RISSE, *A.* 107, 223). — $2(C_2H_5)_4NJ.3HgJ_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf N_2Hg_3 (MÜLLER, *A.* 108, 6), NHg_2H_2Cl (SONNENSCHEIN, *A.* 101, 20). — $3HgO.N_2HgH_4 + 2H_2O$ (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 153—154° (G.). — $3N(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Bräunlichrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 339). — $(C_2H_5)_4N(OH).3SnO_2$ und $(C_2H_5)_4N(OH).3^1/_2SnO$. Unlösliche Quadratoktaëder (CL.). — $(C_2H_5)_4N.AsO_3$ (CL.). — $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4H$. — $[(C_2H_5)_4N]_2CrO_4$. Amorph. — $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$. Säulen. — $(C_2H_5)_4N.HMoO_4$. — $(C_2H_5)_4N.HWoO_4$ (CL.). — Das Pikrat schmilzt bei 249—251° (LOSSEN, *A.* 181, 375).

Bromäthyltriäthyliumbromid $C_8H_{19}NBr_2 = C_2H_4Br.N(C_2H_5)_3Br$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und $N(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1859, 376). Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Bromid der Vinylbase $C_2H_3.N(C_2H_5)_3.Br$ über.

Aethylhydroxylamin (Hydroxylamin-Aethyläther) $C_2H_7NO = NH_2.OC_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Aethylester $C_7H_5O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$ und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 223).

Stark, aber nicht nach NH_3 riechende, brennbare Flüssigkeit. Siedep.: 68°; spec. Gew. = 0,8827 bei 7,5° (GÜRKE, *A.* 205, 277). In jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Reagirt alkalisch. Natrium wirkt nach einiger Zeit lebhaft ein und erzeugt NH_3 und ein stickstoffhaltiges Natriumsalz. In Silberlösung bewirkt Aethyl-

hydroxylamin einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen, unter Gasentwickelung, in metalisches Silber übergeht. Ueberschüssiges Aethylhydroxylamin färbt Kupferlösung azurblau und lässt beim Kochen einen apfelgrünen, flockigen Niederschlag ausfallen, ohne dass hierbei Reduktion des Kupferoxyds eintritt, selbst nach dem Zusatz von Kali (G.).

Salze: GÜRKE. — $C_2H_7NO.HCl$. *Darstellung.* Man sättigt wasserhaltigen Aether mit Salzsäuregas und erhitzt damit Aethylbenzhydroxamsäureester. — Schuppige Blätter. Schmelzp.: 128°. Verflüchtigt sich leicht beim Abdampfen der Lösungen. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) auf 150° in $C_2H_5.Cl$, Hydroxylaminsalz und zuletzt in NH_4Cl. Auch bei der trockenen Destillation des Salzes wird NH_4Cl gebildet. — $(C_2H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismatische Krystalle; in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI). — $C_2H_7NO.H_2SO_4$. Krystallisirt sehr schwer; äufserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — Dioxalat $C_2H_7NO.C_2H_2O_4$. Pulver.

Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?) $C_4H_{11}NO = NH(C_2H_5).OC_2H_5$ entsteht, neben Hydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 238). Seine Salze sind in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagirt und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt.

$C_4H_{11}NO.HCl$. Syrup. — $(C_4H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen, in warmem absolutem Alkohol und Wasser leicht löslich. — $(C_4H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_4H_{11}NO)_2.H_3PO_4$. — Dioxalat $C_4H_{11}NO.C_2H_2O_4$. Prismen. — Oxalat $(C_4H_{11}NO)_2.C_2H_2O_4$. Prismen.

Gemischte Basen. **Methyldiäthylamin** $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2(CH_3)N$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$ oder bequemer von $(C_2H_5)_3(CH_3)N(OH)$ (MEYER, LECCO, *A.* 180, 184; LOSSEN, *A.* 181, 379). — $[N(CH_3)(C_2H_5)_2.HCl]_2PtCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476).

Methyltriäthyliumjodid $C_7H_{18}NJ = (C_2H_5)_3(CH_3)NJ$. *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3N$ und CH_3J (HOFMANN, *A.* 78, 277). — In Wasser äufserst leicht löslich; daraus durch Kali fällbar.

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 620. — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.HgCl_2$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_4.5HgCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl.2HgCl_2$. Monokline Krystalle (T.). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.CuCl_2$. Tetragonale Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (T.). — $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.PtCl_4$. Tetragonale Krystalle (T.). — $(C_2H_5)_3CH_3.NJ_3$ (MÜLLER, *A.* 108, 5). — Das Pikrat des Methyltriäthyliums schmilzt bei 267—268° (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Jodmethyltriäthyliumjodid $C_7H_{17}NJ_2 = CH_2J.N(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus Methylenjodid und alkoholischem $N(C_2H_5)_3$ bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Quadratische Tafeln. In H_2O sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit Ag_2O wird nur $CH_2J.N(C_2H_5)_3.OH$ gebildet. — $[CH_2J.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O ziemlich löslich.

Dimethyldiäthyliumjodid $C_6H_{16}NJ = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$ entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodid, wie aus Dimethylamin und Aethyljodid (V. MEYER, LECCO, *A.* 180, 177). I. $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$. — II. $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$. Das Chlorid zerfällt bei der trockenen Destillation: $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2(CH_3)N + CH_3Cl$ (MEYER, LECCO, *A.* 180, 177). — $2C_6H_{16}N.Cl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 620). — $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$. Trimetrische (?) Krystalle (TOPSOË). — $C_6H_{16}NCl.2HgCl_2$. Trimetrische Krystalle (TOPSOË). — $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$ (?). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË). — $C_6H_{16}NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Tetragonale Krystalle (TOPSOË). Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei 15° — 1,025 Thle. — Das Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei 285—287° schmelzen (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Trimethyläthyliumjodid $C_5H_{14}NJ = (C_2H_5)(CH_3)_3NJ$. *Bildung.* Aus $(CH_3)_3N$ und C_2H_5J (MÜLLER, *A.* 108, 1).

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 620. — $2C_5H_{14}NCl.HgCl_2$. Trimetrische Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.HgCl_2$. Monokline Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.2HgCl_2$. Trimetrische Krystalle. — $2C_5H_{14}NCl.CuCl_2$. Trimetrische Krystalle. — $C_5H_{14}NCl.AuCl_3$. Tetragonale Krystalle. — $(C_5H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Reguläre Krystalle. — $C_5H_{14}N.J_3$. Blauviolette, rhombische Prismen. Schmelzp.: 64° (M.). — $C_5H_{14}NJ_5$. Gelblichbraune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen; Schmelzp.: 68° (M.). — Das Pikrat des Trimethyläthyliums schmilzt bei 299 bis 300° (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Trimethylbromoäthyliumbromid $C_5H_{13}NBr_2 = C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und $N(CH_3)_3$ bei 40—50° (HOFMANN, *J.* 1858, 338).

Nadeln. Aeufserst leicht löslich in heifsem, weniger in kaltem, absolutem Alkohol. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Durch Ag_2O (oder NH_3 — *J.* 1859, 376) wird alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$.

$(C_5H_{13}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in kaltem H_2O schwer löslich. — $C_5H_{13}BrN.J$ (BAEYER, *A.* 140, 312).

Trimethyljodäthyliumjodid $C_5H_{13}NJ_2 = C_2H_4J.N(CH_3)_3.J$. *Bildung.* Aus Bilineurin mit HJ und rothem Phosphor bei 120—150° (BAEYER, *A.* 140, 309). Ebenso, aber schwerer, aus Neurin und HJ (BAEYER, *A.* 142, 324).

Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem H_2O, leicht in heiſsem. Durch Silbersalze wird ein Jodatom ausgewechselt. Mit Ag_2O entsteht aus dem Jodid Trimethylvinyliumhydrat (Neurin) $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. — Chlorid und Jodid: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 245. — $[C_2H_4J.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, in H_2O sehr schwer löslich.

3. Propylamine C_3H_9N. 1. Normalpropylamin $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylcyanid, Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; SIERSCH, *A.* 144, 137; SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Man erhitzt zwei- bis drei Stunden lang 10 Thle. Propylnitrat mit 19 Thln. zehnprocentigem alkoholischen Ammoniak auf 100° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 422). Man lässt die Lösung von 1 Mol. Butyramid in 1 Mol. Brom, allmählich und unter Umschütteln, in überschüssige, zehnprocentige Kalilösung einflieſsen und destillirt die entfärbte Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 769). — Siedep.: 47—48° (HOFMANN), 49,7° (MENDIUS). Siedep.: 49°; spec. Gew. = 0,7283 bei 0°; = 0,7186 bei 20°. (LINNEMANN). Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydirt (CHAPMANN, THORPE, *A.* 142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (aus dem frei werdenden Propylen entstanden) (MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535).

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 621. — $C_3H_9N.HCl$ schmilzt bei 155—158°. — $C_3H_9N.HCl.2HgCl_2$. Hexagonale Krystalle. — $C_3H_9N.HCl.5HgCl_2$. Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. — $C_3H_9N.HCl.AuCl_3$. Monokline Krystalle. — $(C_3H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Groſse monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476; TOPSOË). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem.

Trichlorpropylamin $C_3H_6Cl_3N = C_3H_4Cl_3.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$ (?) (PINNER, *A.* 179, 55). — Unzersetzt siedende Flüssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; leicht löslich in Alkohol. Das Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Dibrompropylamin $C_3H_7Br_2N = CH_2Br.CHBr.CH_2.NH_2$. Salzsaures Allylamin verbindet sich direkt mit Brom zu $C_3H_5Br_2.NH_2.HCl$. Nadeln (HENRY, *B.* 8, 399). — Die freie Base $C_3H_5Br_2.NH_2$ ist ein Oel, das sich beim Trocknen über Schwefelsäure in ein Harz zersetzt. — Das Platindoppelsalz $(C_3H_5Br_2NH_3Cl)_2.PtCl_4$ bildet rothe Tafeln.

Chlorjodpropylamin $C_3H_7ClJN = C_3H_5ClJ.NH_2$ entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClJ (HENRY, *B.* 8, 399). — Das salzsaure Salz ist harzartig. — $(C_3H_5ClJ.NH_3Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Platten, in kaltem Wasser wenig löslich.

Nitrosodipropylamin $C_6H_{14}N_2O = (C_3H_7)_2N(NO)$ entsteht, neben Propylalkohol u. s. w., aus salzsaurem Propylamin und Silbernitrit (SIERSCH, *A.* 144, 144).

Flüssig. Siedep.: 200—205°; spec. Gew. = 0,924 bei 14°. In Wasser schwer löslich.

Tripropylamin $C_9H_{21}N = (C_3H_7)_3N$. Flüssig (RÖMER, *B.* 6, 1101). Siedep.: 156,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,7563 bei 18,2°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 171.

Triäthylpropyliumjodid $C_9H_{22}NJ = C_3H_7(C_2H_5)_3NJ$. Lange Nadeln (MENDIUS, *A.* 121, 136). — $[C_3H_7(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Oktaëder.

2. Isopropylamin $(CH_3)_2.CH.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isopropylcarbylamin $C_3H_7.NC$ mit Salzsäure (SIERSCH, *A.* 148, 263; GAUTIER, *A.* 149, 159). Bei der Einwirkung von NH_3 auf Isopropyljodid entstehen Propylen, Polypropylene, NH_4J und nur wenig Isopropylamin (JAHN, *M.* 3, 166). Aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 768).

Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 31,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,690 bei 18°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Salpetrige Säure bildet mit Isopropylamin Isopropylalkohol (SIERSCH; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535).

$C_3H_7.NH_2.HCl$. Sehr zerflieſsliche Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (G.). — $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, goldglänzende Schüppchen. Kleine, gelblichrothe, trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476).

Isopropylamin (?) findet sich in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 304). — *Darstellung.* Siehe Trimethylamin. — $(C_3H_9N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner.

Diisopropylamin $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Isopropylamin, beim Behandeln von rohem Isopropylcarbylamin mit Salzsäure (SIERSCH, *A.* 148, 265). — Siedep.: 83,5—84° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,722 bei 22°.

$[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Rothgelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. Butylamine $C_4H_{11}N$.

1. Normalbutylamin $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Butylcarbimid $C_4H_9.N.CO$ und Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172; MEYER, *B.* 10, 131). Aus Butyronitril mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 3). Aus Nitrobutan mit Sn und HCl (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083).

Siedep.; 75,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei 20° (L., Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen (ZÜBLIN). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibutylamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Butylamin, beim Behandeln von Butylcarbimid mit Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 175).

Siedep.: 160°. Giebt mit salpetriger Säure normalen und sekundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (MEYER, *B.* 10, 130). — $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodibutylamin $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2.N.NO$. Siedep.: 234—237° (kor.) (MEYER, *B.* 10, 132).

Tributylamin $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$. *Bildung.* Aus Butylcarbimid und Kali, neben $NH_2.C_4H_9$ und $NH(C_4H_9)_2$ (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 115).

Siedep.: 211—215° (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,791 bei 0°; = 0,7782 bei 20°; = 0,7677 bei 40°.

Tetrabutyliumjodid $C_{16}H_{36}NJ = (C_4H_9)_4NJ$. Blättchen (L., R., *A.* 165, 113).

2. Isobutylamin $(CH_3)_2.CH.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylcarbimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 23). Aus Isobutyljodid und NH_3 (HUGHES, RÖMER, *B.* 7, 511). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 624), neben Isobutylen. Aus Isovaleramid, Brom und Kalilauge wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 769).

Siedep.: 65,5° (HUGHES, RÖMER); spec. Gew. = 0,7357 bei 15° (LINNEMANN). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. — $C_4H_9.NH_2.HCl$. Schmelzp.: 160°; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thln. Wasser bei 15°.

Petinin $C_4H_{11}N$ = Isobutylamin? *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Knochen. — Siedep.: 70,5° (ANDERSON, *A.* 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben Amylamin, bei der Destillation von Wolle, mit Kali (?) (WILLIAMS, *A.* 109, 127).

Ein Butylamin (Isobutylamin?) findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 302). — *Darstellung.* Siehe Trimethylamin. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Wasser). Etwas löslich in Alkohol.

Diisobutylamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$. *Bildung.* Aus Isobutylbromid und alkoholischem Ammoniak bei 150° (LADENBURG, *B.* 12, 949). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627).

Siedep.: 135—137°. — Das Platindoppelsalz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$. Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosodiisobutylamin $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2N.NO$. *Bildung.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und Kaliumnitrit (LADENBURG, *B.* 12, 949).

Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter 0°. Siedet nicht unzersetzt bei 213—216°. Geht beim Behandeln mit Salzsäuregas bei 110° in Diisobutylamin über.

Triisobutylamin $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$. *Bildung.* Aus Diisobutylamin und Isobutylbromid (REIMER, *B.* 3, 757). Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 260—280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627).

Siedep.: 177—180° (REIMER); 184—186°; spec. Gew. = 0,785 bei 21° (SACHTLEBEN, *B.* 11, 733). Nicht mischbar mit Wasser. Die Salze mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 sind schwer krystallisirbar und äufserst löslich. Giebt mit Isobutylbromid keine Ammoniumbase: $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)_3NHBr + C_4H_8$ (REIMER).

$(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$. Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (S.; vgl. LADENBURG, *B.* 12, 950). — $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Blätter, in heifsem Wasser ziemlich löslich. — $(C_4H_9)_4N.J$ (?) (S.).

3. Sekundärbutylamin $C_2H_5.CH(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Sekundärbutylcarbimid und Kali oder aus Sekundärbutyljodid und NH_3 (HOFMANN, *B.* 7, 513). Aus Sekundärbutylsenföl und Vitriolöl (REYMANN, *B.* 7, 1289).

Siedep.: 63°. — $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Leicht lösliche, goldgelbe Blätter (R.).

4. Tertiärbutylamin (Trimethylcarbinamin) $(CH_3)_3C.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylcarbimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 19), neben Isobutylamin (HOFMANN,

B. 7, 513; BRAUNER, *A.* 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethylessigsäure (aus Trimethylcarbinoljodid und $HgCy_2$) gewonnen (RUDNEW, *Ж.* 11, 163).

Flüssig. Siedep.: 45,2° (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7137 bei 0°; = 0,7054 bei 8°; = 0,6931 bei 15° (R.).

$C_4H_{11}N.HCl$. Ziemlich grofse Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 270 bis 280° (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. — $C_4H_{11}N.HJ$. Aeufserst löslich in Alkohol (R.). — $C_4H_{11}N.HNO_3$. Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale Sulfat verliert, beim Verdunsten, einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Ditrimethylcarbinamin $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2.NH$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinoljodid und Trimethylcarbinamin, bei höchstens 50°, entsteht das Jodid der sekundären Base. Erwärmt man das Gemisch auf 70° oder darüber, so erhält man nur Isobutylen und jodwasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (RUDNEW, *Ж.* 11, 174).

Das Hydrojodid $(C_4H_9)_2NH.HJ$ ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der alkoholischen Lösung nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Trimethylcarbinamin $C_4H_9.NH_2$ (und Isobutylen?).

5. **Amylamine** $C_5H_{13}N$. 1. Normalamylamin $CH_3(CH_2)_3.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Kalilauge, wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 770). — Siedep.: 103°. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Isoamylamin $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Isoamylcarbimid und Kali (WÜRTZ, *A.* 76, 334; BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 76, 252). Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 105, 335), oder von Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 225). Aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkoholischem Ammoniak bei 250° (BERTHELOT, *A.* 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 101, 296). Aus dem Amid der Isobutylessigsäure mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 770). Bei der Fäulniss der Hefe (A. MÜLLER, *J.* 1857, 403; HESSE, *A. J.* 1857, 403).

Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,7503 bei 18° (WÜRTZ). Wird von Chromsäure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 142, 177). Neutralisationswärme durch HCl und CO_2: MÜLLER, *Bl.* 43, 215.

$C_5H_{11}.NH_2.HCl$. Schuppen (WÜRTZ). — $(C_5H_{11}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W.).

Isoamylamin und Oenanthol (Diisoamyldiönanthylidenamin) s. S. 779.

Diisoamylamin $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, *A.* 79, 21). Aus Isoamylcarbimid und Kali (SILVA, *Z.* 1867, 457). Aus Isoamylbromid und alkoholischem Ammoniak (CUSTER, *B.* 10, 1333; vergl. HOFM.).

Siedep.: 178—180°; spec. Gew. = 0,7825 bei 0° (SILVA, *Z.* 1867, 457). Siedep.: 185—187° (BELL, *B.* 10, 1867); 187° (CUSTER). — $(C_5H_{11})_2NH.HCl$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN). — $[(C_5H_{11})_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ (H.; C.) Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (S.).

Triisoamylamin $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$. *Bildung.* Aus Diisoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, *A.* 79, 22). Aus Isoamylcarbimid und Kali (SILVA, *Z.* 1867, 458).

Siedep.: 257° (HOFMANN); 205° (SILVA). — $(C_5H_{11})_3N.HCl$. Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). — $[(C_5H_{11})_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Rhombische Prismen (S.).

Tetraisoamyliumjodid $C_{20}H_{44}NJ = (C_5H_{11})_4NJ$. *Bildung.* Aus Triisoamylamin und Isoamylbromid oder aus Isoamylbromid und NH_3 (HOFMANN, *A.* 79, 24). — Fettartige Blättchen, wenig löslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1867, 491). — Die freie Base ist ölig, bildet aber ein krystallisirtes Hydrat. — $[(C_5H_{11})_4NCl]_2PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — Krystallform verschiedener Salze des Tetraisoamyliumhydrates: LANG.

Trimethylisoamyliumjodid $C_8H_{20}NJ = (C_5H_{11})(CH_3)_3NJ$. *Bildung.* Aus Trimethylamin und Isoamyljodid (R. MÜLLER, *A.* 108, 4). — $(C_5H_{11})(CH_3)_3NCl$. Zerfließlich. — Das Platindoppelsalz krystallisirt tafelförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 805). — $C_8H_{20}NJ_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 80° (M.).

Diäthylisoamylamin $C_9H_{21}N = (C_2H_5)_2N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Siehe Triäthylisoamyliumjodid (HOFMANN). — Siedep.: 154°. — $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Triäthylisoamyliumjodid $C_{11}H_{26}NJ = (C_5H_{11})(C_2H_5)_3NJ$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Isoamyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 279). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung: $C_5H_{11}(C_2H_5)_3N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$. — $[C_5H_{11}(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Methyldiäthylisoamyliumjodid $C_{10}H_{24}NJ = C_5H_{11}(C_2H_5)_2(CH_3)NJ$. *Bildung.* Aus

Diäthylisoamylamin und Methyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 283). — $(C_{10}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und **Methyläthylisoamylamin** $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$, welches bei 135° siedet (HOFMANN). — $(C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Das Isoamylamin aus aktivem Isoamylalkohol ist linksdrehend, das entsprechende Di- und Triisoamylamin rechtsdrehend. Die Salze der aktiven Isoamylamine sind leichter löslich und krystallisiren schlechter als jene der inaktiven Isoamylamine (PLIMPTON, *Soc.* 39, 332).

Inaktives Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$ (aus inaktivem $C_5H_{11}Cl$ und NH_3 bereitet) ist flüssig. Siedep.: 96—97° bei 766 mm. Spec. Gew. = 0,7678 bei 0°, = 0,7501 bei 22,5°. — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei 14° 1,7 Thle. (P.)

Inaktives Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2.NH$. Siedep.: 185—186°. Spec. Gew. = 0,7878 bei 0°, = 0,7776 bei 14°. Unlöslich in Wasser (P.).

$C_{10}H_{23}N.HCl$. Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether (Trennung von Triisoamylaminsalz). — Das Platin- und Golddoppelsalz sind löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser.

Inaktives Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 237°. Spec. Gew. = 0,7882 bei 13°.

$C_{15}H_{33}N.HCl$. Schuppen. Löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. — Das Platin- und Golddoppelsalz lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser (P.).

Aktives Isoamylamin $C_5H_{11}.NH_2$ (bereitet aus aktivem Amylalkohol). Siedep.: 96 bis 97°; spec. Gew. = 0,7725. Rechtsdrehend (P.).

$C_5H_{11}.NH_2.HCl$. Sehr zerfließlich. Schwach rechtsdrehend. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen. Gleicht ganz dem Salz des inaktiven Isoamylamins. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 2,4 Thle. Fast unlöslich in Alkohol.

Aktives Diisoamylamin $(C_5H_{11})_2NH$. Siedep.: 182—184°. Spec. Gew. = 0,7878 bei 0°. Rechtsdrehend (P.). — $C_{10}H_{23}N.HCl$. Glasige Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Platindoppelsalz ist löslich in Alkohol und sehr wenig in Wasser. Es bildet undeutliche Tafeln. — Das Goldsalz fällt als gelber, amorpher Niederschlag aus und scheidet sich aus wässerigem Alkohol als eine Krystallhaut ab.

Aktives Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$. Siedep.: 230—237°. Spec. Gew. = 0,7964 bei 13°. Stark rechtsdrehend (P.). — Das salzsaure Salz ist ein Syrup, der im Exsiccator erstarrt. — Das Platinsalz und Goldsalz (Nadeln aus schwachem Alkohol) lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser.

3. Tertiäramylamin (Dimethyläthylcarbinamin) $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$. *Bildung.* Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, *Z.* 1867, 38). Entsteht, neben Dimethyläthylessigsäurenitril, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Kalium- und Quecksilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Silbercyanat und Zerlegen des gebildeten Amylcarbimids mit koncentrirter HCl im Rohr (RUDNEW, *Ж.* 11, 171).

Flüssig. Siedep.: 77,5—78° (i. D.) bei 757,7 mm von 0° (R.) Spec. Gew. = 0,7611 bei 0°; = 0,7475 bei 15,5° (R.).

$C_5H_{13}N.HCl$. Oktaëder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. — $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.).

Mit Brom entsteht **Bromamylamin** $C_5H_{12}Br.N$, das sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt (W.)

Butylamylamin (mit tertiären Radikalen). $C_9H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C.[CH_3]_2C_2H_5)$. — *Bildung.* Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodid verbinden sich bei längerem Stehen in der Kälte, zu dem Hydrojodid $C_4H_9.(C_5H_{11})NH.HJ$. Das Hydrojodid ist unbeständig, zersetzt sich beim Aufbewahren und zerfällt, schon beim Auflösen in Wasser, unter Abscheidung von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

4. Cespitin $C_5H_{13}N$ (?). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (FRITZSCHE, *J.* 1868, 402). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von irischem Torf, neben Pyridinbasen (CHURCH, OWEN, *J.* 1860, 358). — Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbares Oel. Siedep.: 95°. Giebt mit Aethyljodid amorphes $C_5H_{13}N.C_2H_5J$. Nitrilbase.

Ist wahrscheinlich nur wasserhaltiges Pyridin C_5H_5N (GOLDSCHMIDT, CONSTAM, *B.* 16, 2978).

6. Hexylamine $C_6H_{15}N$. 1. Normalhexylamin $CH_3(CH_2)_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527). Aus dem Amid der Oenanthsäure mit Brom und Alkali (HOFMANN, *B.* 15, 771). — *Darstellung.* Man behandelt (1 Mol.) Oenanthylamid, in alkalischer Lösung (4 Mol. Alkali in fünfprocentiger Lösung), mit (1 Mol.) Brom (FRENTZEL, *B.* 16, 744). — Siedepunkt: 128

bis 130° (HOFMANN); 125—128°; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, CAHOURS). — $C_6H_{13}.NH_2.HCl$. Blättchen. — $(C_6H_{13}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

Dihexylamin $C_{12}H_{27}N=(C_6H_{13})_2NH$. *Bildung.* Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528). — Siedep.: 190—195°.

Trihexylamin $C_{18}H_{39}N=(C_6H_{13})_3N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oenantholammoniumdisulfit mit Kalk (PETERSEN, *A.* 101, 310; 102, 312). Aus (Petroleum)-Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527). — Siedep.: 260° (P). — $C_{18}H_{39}N.HCl$. — $(C_{18}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$. Glänzende Blättchen. — Verbindet sich mit Aethyljodid zu flüssigem Aethyltrihexyliumjodid $(C_6H_{13})_3(C_2H_5)NJ$ (P.).

2. Isohexylamin $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Isohexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (ROSSI, *A.* 133, 181). — $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

3. β-Hexylamin $CH_3.CH(NH_2)C_4H_9$. *Bildung.* Aus (Mannit-) Hexyljodid und NH_3 (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). Daneben entstehen Hexylen und Polyhexylene (JAHN, *M.* 3, 170). Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP). Zerfällt beim Erhitzen mit β-Hexyljodid in Hexylen und jodwasserstoffsaures β-Hexylamin. — $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche, gelbe Blättchen.

4. Methyldiäthylcarbinolamin $(C_2H_5)_2C(CH_3).NH_2$ entsteht aus dem Isocyanid $(C_2H_5)_2C.(CH_3).NC$ und Salzsäure (SCHDANOW, *A.* 185, 123). — Siedep.: 108—110°.

7. Heptylamine $C_7H_{17}N$. Normalheptylamin $CH_3(CH_2)_5.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus (Petroleum-) Heptylchlorid und NH_3 (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 528). — Siedep.: 145—147° (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318). — $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Schuppen.

Dasselbe (?) Normalheptylamin entsteht beim Eintragen eines Gemenges von 1 Mol. Caprylsäureamid und 1 Mol. Brom in fünfprocentige Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 772). — Siedep.: 153—155°. — $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

8. Oktylamine $C_8H_{19}N$. 1. Normaloktylamin $CH_3(CH_2)_6.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Oktyljodid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (RENESSE, *A.* 166, 85). Aus Nitrooktan mit Eisenfeile und Eisessig (EICHLER, *B.* 12, 1885). Aus Oktylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 629).

Siedep.: 185—187° (E.). Zieht an der Luft CO_2 an. Liefert mit Brom und Kali die ölige Verbindung $C_8H_{17}.NBr_2$, welche beim Kochen mit Natronlauge in das Säurenitril $C_7H_{15}.CN$ übergeht (HOFMANN, *B.* 17, 1920). — $C_8H_{19}N.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.); — $(C_8H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Oktylamin, aus Nonylsäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet bei 171—174° (HOFMANN, *B.* 15, 773). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$

Dioktylamin $C_{16}H_{35}N=(C_8H_{17})_2NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Oktylamin, aus $C_8H_{17}.J$ und NH_3 (RENESSE). Aus Oktylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 630). — Nadeln. Schmelzp.: 36,5; Siedep.: 297—298° (M., G.). Riecht nach Talg. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{16}H_{35}N.HCl$. Blätter (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser und noch weniger in Aether. Leicht löslich in Alkohol (M., G.). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine Schuppen (aus Alkohol).

Trioktylamin $C_{24}H_{51}N=N(C_8H_{17})_3$. *Bildung.* Aus Isobutylalkohol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 632).

Langsam erstarrendes Oel. Siedep.: 365—367°. Reichlich löslich in Aether und absolutem Alkohol. Die Salze sind theilweise ölig. — $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunliches Oel, das zu einer klebrigen Masse eintrocknet.

2. Sekundäroktylamin $CH_3.CH(NH_2).C_6H_{13}$. *Bildung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und NH_3 (CAHOURS, *A.* 92, 399; SQUIRE, *A.* 92, 400). Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 634).

Siedep.: 162,5 (JAHN, *M.* 3, 172; vgl. *B.* 8, 805). BOUIS (*J.* 1855, 526) giebt den Siedepunkt 175°, CAHOURS 172—175°. Spec. Gew. = 0,786. Liefert beim Erhitzen mit sekundärem Oktyljodid: NH_4J, Oktylen, Polyoktylene und jodwasserstoffsaures Sekundäroktylamin. Selbst Methyljodid bewirkt nur sehr langsam eine Methylirung des Sekundäroktylamins (JAHN). — $C_8H_{19}NCl.AuCl_3$. Blättchen (B.). — $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen (S.; B.). — Salze: CAHOURS.

Aus (Petroleum-) Oktylchlorid und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529) dasselbe Oktylamin (Siedep.: 168—172°) entstehen.

Dioktylamin $C_{16}H_{35}N=(C_8H_{17})_2.NH$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 636). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. $C_{16}H_{35}N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$ Braune, zähe Masse.

Trioktylamin $C_{24}H_{51}N = (C_8H_{17})_3.N$. *Bildung.* Aus Methylhexylcarbinol und $ZnCl_2.NH_3$ bei 280° (MERZ, GASIORKOWSKI, *B.* 17, 637). — Flüssig. Siedep.: 370°.
Das Hydrochlorid ist ölig. — $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraunes Harz.

9. Nonylamin $C_9H_{21}N = C_9H_{19}.NH_2$. *Bildung.* Aus (Petroleum-)$C_9H_{19}Cl$ und NH_3 (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — Siedep.: 190—192°.
Das Nonylamin, aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet gegen 195° (HOFMANN, *B.* 15, 773). — $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

10. Tricetylamin $C_{48}H_{99}N = (C_{16}H_{33})_3N$. *Bildung.* Aus $C_{16}H_{33}J$ und NH_3 (FRIDAU, *A.* 83, 25). — Nadeln. Schmelzp.: 39°. — $(C_{48}H_{100}NCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

11. Septdecylamin $C_{17}H_{37}N = C_{17}H_{35}.NH_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Septdecylstearylharnstoff $NH(C_{17}H_{35}).CO.NH(C_{18}H_{35}O)$ mit Kali oder beim Erhitzen desselben mit HCl auf 200° (HOFMANN, *B.* 15, 774). — Fettartige Masse. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, aber unzersetzt destillirbar. — Das salzsaure Salz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $(C_{17}H_{37}N.HCl)_2PtCl_4$. Niederschlag, aus gelben Krystallflittern bestehend.

12. Dimyricylamin $C_{60}H_{123}N = (C_{30}H_{61})_2NH$. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von Ammoniakgas in Myricyljodid bei 120° (PIEVERLING, *A.* 183, 351). — Krystallinisch; Schmelzp.: 78°.

B. Basen $C_nH_{2n+1}N$.

Zu den Basen $C_nH_{2n+1}N$ gehören die Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}. Allylamin $CH_2:CH.CH_2.NH_2$ = Amidopropylen. Man erhält sie, analog den Basen $C_nH_{2n+3}N$, durch Behandeln der Jodide $C_nH_{2n-1}J$ (oder auch der Bromide $C_nH_{2n}.Br_2$) mit Ammoniak. $C_3H_5J + NH_3 = C_3H_5.NH_2.HJ$. — $C_4H_8.Br_2 + 2NH_3 = C_4H_7.NH_2.HBr + NH_4Br$.
Eine Reihe sekundärer Basen $C_nH_{2n+1}N$ entsteht durch Behandeln der Pyridinbasen $C_nH_{2n-5}N$, in alkoholischer Lösung, mit Natrium. In diesen Basen sind die Elemente, wie bei den Körpern der aromatischen Reihe, ringförmig gebunden. Dieselben sind in der aromatischen Reihe abgehandelt.

1. Basen C_2H_5N.

1. **Spermin.** *Vorkommen.* An Phosphorsäure gebunden im menschlichen Sperma; im Kalbsherz, in der Kalbsleber und in Stierhoden. Findet sich zuweilen an der Oberfläche, unter Alkohol aufbewahrter, pathologisch-anatomischer Präparate (SCHREINER, *A.* 194, 68). — *Darstellung* des Phosphates. Frisches Menschensperma wird mit Alkohol gekocht, der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt, bei 100° getrocknet und hierauf mit ammoniakhaltigem Wasser ausgezogen. Die ammoniakalische Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Phosphat. Dasselbe wird mit Baryt zerlegt. — Krystallisirt aus Alkohol in wavellitförmigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Zieht an der Luft Kohlensäure und Wasser an. Die wässerige Lösung der Base wird durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure gefällt. — $C_2H_5N.HCl$. Prismen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_2H_5N.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Das trockne Salz löst sich unvollständig in Wasser. — $(C_2H_5N)_2.H_3PO_4 + 3H_2O$. Prismen und Pyramiden. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien. Schmilzt unter Zersetzung bei 170°.

2. **Trimethylvinyliumhydrat** (Neurin) $C_5H_{13}NO = C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Beim Erhitzen des Bromids $C_2H_4Br.N(CH_3)_3Br$ mit Ag_2O (HOFMANN, *J.* 1858, 339; BAEYER, *A.* 140, 311). Entsteht, neben Neuridin $C_5H_{14}N_2$, bei 5—6tägiger Fäulniss von Fleisch (BRIEGER, *B.* 16, 1190, 1406; 17, 516, 1137). — Aeufserst löslich in Wasser; wird deshalb der wässerigen Lösung durch Aether, $CHCl_3$ oder Fuselöl nur langsam entzogen (MARINO, *G.* 13, 441). Reagirt stark alkalisch und bildet mit Salzsäure Nebel. Die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, aus der koncentrirten Lösung entweicht aber, beim Sieden, Trimethylamin. — Das Hydrochlorid bildet sehr zerfliefsliche Nadeln. Aeufserst giftig. — Das Platindoppelsalz $(C_5H_{12}NCl)_2.PtCl_4$ bildet fünfseitige, über

einander geschobene gelbe Tafeln, die sich bald trüben und beim Wiederauflösen in das Platindoppelsalz des Bilineurins $(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$ übergehen (LIEBREICH). — $C_5H_{12}NCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem.

2. Base C_3H_7N.

Allylamin $CH_2:CH.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Allylcarbimid und Kali oder aus Allyljodid und NH_3 (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 301). Aus Senföl (Schwefelcyanallyl) mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* 134, 8); aus Senföl und dem gleichen Volumen koncentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, *B.* 1, 182; RINNE, *A.* 168, 262). — Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,864 bei 15°. Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niesen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direkt mit Brom, Chlorjod u. s. w. Starke Base. Erhitzt man Allylamin oder dessen Alkylderivate mit Vitriolöl auf 140° und giebt dann Wasser hinzu, so entstehen Wasseradditionsprodukte jener Basen. Aus Allylamin resultirt auf diese Weise Oxypropylamin $OH.C_3H_6.NH_2$. — $(C_3H_7N.HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Tafeln. Liefert bei einigem Kochen mit Wasser das in hellockerfarbenen, kugelförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Salz $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_2$ (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 530). — $(C_3H_7N)_2.H_2SO_4$. Erstarrt über H_2SO_4 langsam krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDREASCH, *M.* 5, 35).

Aethylallylamin $C_5H_{11}N = (C_2H_5).(C_3H_5)NH$. *Bildung.* Aus Allylamin und Aethyljodid bei 100° (RINNE, *A.* 168, 261). — Siedep.: 84°. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Giebt bei 400—500° über Bleiglätte geleitet viel CO_2, NH_3, Pyrrol und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, *B.* 12, 2344). — $C_5H_{11}N.HCl$. Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol. — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Erweichen bei 154—156° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). Liefert bei einigem Kochen mit Wasser das Salz $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_2$ in citronengelben Nadeln. Dieses Salz schwärzt sich bei 200° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 220° (L., P.). — $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$. In Wasser äufserst lösliche Tafeln.

Diäthylallylamin $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2(C_3H_5)N$. Entsteht, neben Aethylallylamin, bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Allylamin (RINNE, *A.* 168, 265). — Siedep.: 100 bis 103° (R.); 110—113° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). Löst sich in 20 Vol. Wasser bei 18°; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. — $C_7H_{15}N.HCl$. Sehr leicht lösliche Krystalle (R.). — $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, hellorange gefärbte, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 128 bis 130° (L., P.). Liefert bei einigem Kochen mit Wasser das Salz $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_2$ in chamoisfarbenen, kugelförmig vereinigten Nädelchen, die bei 189° schmelzen (L., P.).

Triäthylallyliumbromid $C_9H_{20}NBr = C_3H_5(C_2H_5)_3NBr$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Allylbromid (REBOUL, *J.* 1881, 408). — Sehr zerfliefsliche Krystalle. Zerfällt bei der Destillation, unter Zusatz von etwas Wasser, in Triäthylamin, Allylbromid, Aethylen und Diäthylamin. — $C_9H_{20}NCl$. Zerfliefsliche Lamellen. — $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle.

Triäthylchlorallyliumchloride $C_9H_{19}Cl_2N = (C_3H_4Cl)N(C_2H_5)_3Cl$.

1. α-Verbindung $(CH_2:CCl.CH_2)N(C_2H_5)_3Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Verbindung, beim Erhitzen von Trichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$ mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *Bl.* 39, 521). Man löst die gebildeten Salze in Wasser und erhält, durch Zusatz von $PtCl_4$, zunächst einen Niederschlag des Salzes der α-Verbindung. Entsteht auch bei der Einwirkung von Triäthylamin auf α-Epidichlorhydrin.

Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in heifsem Wasser lösen.

2. β-Verbindung $(CH_2:CH.CHCl)N(C_2H_5)_3Cl$. *Bildung.* S. die α-Verbindung. Das Platindoppelsalz ist orangegelb.

Allylpropylamin $C_6H_{13}N = C_3H_5.NH(C_3H_7)$. Siedep.: 110—114°. Spec. Gew. = 0,7708 bei 18° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 526). — $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. — Dioxalat $C_6H_{13}N.C_2H_2O_4$. Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Das trockene neutrale Oxalat verliert bei 100° die Hälfte der Base.

Allyldipropylamin $C_9H_{19}N = C_3H_5\,N(C_3H_7)_2$. Siedep.: 145—150° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 527). — $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, orangerothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Kocht man das Platindoppelsalz einige Zeit mit Wasser, so entsteht das Salz $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_2$. Dasselbe bildet feine citronengelbe Nadeln, schmilzt bei 152 bis 153° und löst sich ziemlich schwer in Wasser.

Allylisoamylamin $C_8H_{17}N = C_3H_5.NH(C_5H_{11})$. Siedep.: 148—153°; spec. Gew. = 0,7777 bei 18° (LIEBERMANN, PAAL, 16, 531).

Diallylamin $C_6H_{11}N = (C_3H_5)_2NH$. *Bildung.* Aus Allylamin und Allylbromid

(LADENBURG, *B.* 14, 1879). Siedep.: 111°. Verhalten gegen H_2SO_4: LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641.

Dichlordiallylamin $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$ (?). *Bildung.* Aus Trichlorhydrin $C_3H_5.Cl_3$ und 7—8 Vol. alkoholischem Ammoniak bei 130—140° (ENGLER, *A.* 142, 77; 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Siedet bei 194° nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfliefslich. — $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethyldichlordiallylamin $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$. *Bildung.* Aus Dichlordiallylamin und C_2H_5J bei 100° (ENGLER, *A.* 142, 81), — Siedet über 200° nicht ohne Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfliefsliche Salze.

Tetrachlordiallylamin $C_6H_7Cl_4N = (CHCl:CCl.CH_2)_2NH$. *Bildung.* Aus α-Tetrachlorglycid $C_3H_4Cl_2$ (S. 176) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (FITTIG, PFEFFER, *A.* 135, 363). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich. Reagirt stark alkalisch. — $C_6H_7Cl_4N.HCl$. Nadeln, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. — Dioxalat $C_6H_7Cl_4N.C_2H_2O_4$. Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heifsem.

Dibromdiallylamin $C_6H_9Br_2N = (C_3H_4Br)_2.NH$. *Bildung.* Aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SIMPSON, *A. ch.* [3] 56, 129). Aus β-(?)Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem NH_3 bei 100° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Geht beim anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 250° in α-Pikolin C_6H_7N über. Aus dem salzsauren Salz fällt $AgNO_3$ bromfreies AgCl. — $C_6H_9Br_2N.HgCl_2$. — $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag.

Aethyldibromdiallylamin $C_8H_{13}Br_2N = C_2H_5(C_3H_4Br)_2N$. *Bildung.* Aus Dibromdiallylamin und C_2H_5J (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

Triallylamin $C_9H_{15}N = (C_3H_5)_3N$. *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrallyliumhydrat (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 304). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2054). — *Darstellung.* Man destillirt Tetrallyliumbromid mit viel überschüssigem, frisch geschmolzenem Aetzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 391). — Flüssig, sehr unangenehm riechend. Siedep.: 150—151° (PINNER). Siedep.: 155—156° (i. D.); spec. Gew. = 0,8094 bei 14,3°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 151. Leichter als Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch KHO gefällt. Verhalten gegen H_2SO_4: LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641. — $C_9H_{15}N.HCl$ (PINNER). — $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (H., C.).

Tetrallyliumbromid $C_{12}H_{20}NBr = N(C_3H_5)_4Br$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Allylbromid. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 390). — Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether. — Tetrallyliumjodid $C_{12}H_{20}NJ = N(C_3H_5)_4J$ ist das Hauptprodukt der Einwirkung von NH_3 auf Allyljodid, sogar bei gewöhnlicher Temperatur (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 305). — Krystalle, unlöslich in koncentrirter Kalilauge. Durch Ag_2O wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation in H_2O und Triallylamin zerfällt.

3. Crotylamin $C_4H_9N = C_4H_7.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 7, 515). — Flüssig; Siedep.: 75—80° (HOFMANN, *B.* 12, 992). — $(C_4H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

4. Basen $C_5H_{11}N$.

1. **Valerylamin** $C_5H_9.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyamylamin, aus salzsaurem Amylenglykol und NH_3 bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89). — $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

Trimethylvalerylamin $C_8H_{19}NO = C_5H_9.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei 50—60° (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1867, 805). — $(C_8H_{18}NCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Unregelmäfsige Blättchen.

Trimethylbrompentenylbromid (Valerylentrimethylaminbromid) $C_8H_{17}NBr_2 = C_5H_8Br.N(CH_3)_3.Br$. *Bildung.* Aus Valerylenbromid $C_5H_8.Br_2$ und Trimethylamin (LADENBURG, *B.* 14, 231, 1342). — Tauscht bei doppelten Umsetzungen ein Bromatom aus. HJ fällt aus der Lösung des Salzes das schwer lösliche Bromojodid $C_8H_{17}BrN.J$, das man leichter erhält, wenn man das Bromid $C_8H_{17}BrN.Br$ erst mit Ag_2O und dann mit HJ behandelt. Aus dem Bromojodid entsteht durch AgCl das Chlorobromid. — $(C_8H_{17}BrN.Cl)_2.PtCl_4$. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{17}BrN.Cl.AuCl_3$. Glänzende Blätter, schwer löslich in Wasser.

2. **α-Allyläthylamin** $CH_3.CH(C_3H_5).NH_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Reduktion von Allylnitroäthan (S. 228) mit Zink und Salzsäure (GAL, *J.* 1873, 333). — Siedep.: 85°.

3. **Base** $C_5H_{11}NO_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Fäulnifs von Fleisch und Fibrin (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 16, 1192). — Krystallpulver. Riecht nach Sperma. Schmelzp.: 156°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer selbst in kochendem Alkohol, unlösich in Aether. Löst Ag_2O, aber nicht CuO. Reagirt neutral. Nicht giftig.

$C_5H_{11}NO_2.HCl$. Strahlige Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Grofse, dunkelgelbe, monokline (?) Krystalle. — $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (?). Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

5. **Base** $C_6H_{13}N$ (LADENBURG, *B.* 15, 1148).
Glykosamin $C_6H_{13}NO_5$ s. Chitin.

6. **Vinyldiacetonalkamin** $C_8H_{17}NO$ s. S. 802.

C. Basen $C_nH_{2n-1}N$.

1. **Basen** $C_6H_{11}N$. 1. **Diallylamin** s. S. 913.
2. **Dehydrodiacetonamin** s. S. 805.

2. **Vinyldiacetonin** $C_8H_{15}N$ s. S. 802.

3. **Triacetonin** $C_9H_{17}N$ s. S. 804.

Camphylamin $C_{10}H_{19}N = C_9H_{15}.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Campholensäure-Nitril $C_{10}H_{15}N$ mit Zn und HCl (GOLDSCHMIDT, KOREFF, *B.* 18, 1634) oder besser mit Alkohol und Natrium (GOLDSCHMIDT, *B.* 18, 3294). — Siedep.: 194—196°. Zieht CO_2 an. — $C_{10}H_{19}N.HCl$. Dünne, trimetrische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

D. Basen $C_nH_{2n-3}N$.

1. **Oxytetraldin** $C_8H_{13}NO$ s. S. 751.

2. **Basen** $C_9H_{15}N$. 1. **Dehydrotriacetonamin** s. S. 805.
2. **Triallylamin** s. S. 914.

XXVIII. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+4}N_2$.

Die Stickstoffatome sind in diesen Basen entweder unter sich verbunden, oder jedes Stickstoffatom ist nur an Kohlenstoff gebunden. Basen der ersteren Art sind die Hydrazine: $C_2H_5.NH.NH_2$ — Aethylhydrazin; Basen der zweiten Art sind als Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} aufzufassen: $NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ — Aethylendiamin oder s-Diamidoäthan.

1. Hydrazine $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2$.

Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (FISCHER, *A.* 199, 281). $(CH_3)_2N(NO) + H_4 = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$. Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, doch sind die einfach-sauren Salze beständiger. Die Hydrazine werden durch HgO u. s. w. leicht oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Reihe.

Die primären Hydrazine $R.N_2H_3$ verhalten sich gegen Alkyljodide, Säurechloride, zusammengesetzte Aether u. s. w. wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure werden sie zerstört. Die sekundären Hydrazine $R.N_2H_2.R_1$ reduciren FEHLING'sche Lösung nur beim Erwärmen, unter Gasentwickelung. Schüttelt man ihre wässerigen Lösungen mit HgO, so wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und es entstehen kondensirte Stickstoffderivate.

$$2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O_2 = (C_2H_5)_4N_4 + 2H_2O$$
Diäthylhydrazin Teträthyltetrazon.

Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen C_2H_5J wie eine tertiäre Base: es liefert damit ein nicht durch KHO, sondern nur durch Ag_2O, zerlegbares Jodid $(C_2H_5)_3N_2H_2.J$. — Hydrazine und Ketone s. Ketone S. 796.

1. Dimethylhydrazin $C_2H_8N_2 = (CH_3)_2.N.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitrosodimethylamin wie bei Diäthylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2171). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 62,5° bei 717 mm; spec. Gew. = 0,801 bei 11°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt mit salpetriger Säure in N_2O und Dimethylamin.

$C_2H_8N_2.HCl$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Krystalle. — $(C_2H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_2H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 105°. — Oxalat $C_2H_8N_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Dimethyläthylazoniumchlorid $C_4H_{13}N_2Cl = (CH_3)_2N(NH_2)(C_2H_5)Cl$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht aus Dimethylhydrazin und C_2H_5Cl (RENOUF). — Krystallisirt schwer; in Wasser sehr leicht löslich. Die freie Base zerfällt mit Zinkstaub und Essigsäure in NH_3, HCl und Dimethyläthylamin. — $(C_4H_{13}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Dimethylhydrazinsulfonsäure. Das Kaliumsalz $(CH_3)_2N.NH.SO_3K$ entsteht beim Behandeln von Dimethylhydrazin mit $K_2S_2O_7$ (RENOUF). — Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Wird von HgO und FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Heiße Salzsäure zerlegt das Salz glatt in H_2SO_4 und Dimethylhydrazin.

Tetramethyltetrazon $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2.N.N:N.N(CH_3)_2$. Gelbes Oel. Siedep.: 130° (RENOUF). Explodirt heftig, wenn es etwas über den Siedepunkt erhitzt wird. Wenig löslich in Wasser. Starke Base: die Salze sind in Wasser und Alkalien leicht löslich. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte, mit Spiegelbildung. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren glatt in Ameisenaldehyd, Methylamin, Dimethylamin und Stickstoff. $(CH_3)_4N_4 + H_2O = CH_2O + CH_3.NH_2 + (CH_3)_2NH + N_2$.

2. Aethylhydrazin $C_2H_8N_2 = C_2H_5.NH.NH_2$. *Darstellung.* Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff $N(C_2H_5)H.CO.N(NO)C_2H_5$ mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff $N(C_2H_5)H.CO.N(NH_2).C_2H_5$, indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und dazu 120—150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf 8—12° gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60—70 g Eisessig und dann mit kohlensäurefreier, höchst koncentrirter Natronlauge in großem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und digerirt den Rückstand mit koncentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und salzsaurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem drei- bis vierfachen Volumen rauchender Salzsäure zehn bis fünfzehn Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst koncentrirte Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücke und destillirt über Baryumoxyd (FISCHER, *A.* 199, 287).

Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.: 99,5° bei 709 mm. Aeußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso Ag_2O und HgO. Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwickelung zerstört. Fällt Metalloxyde. Giebt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwickelung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Aethyljodid ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids $C_6H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5)$. — $C_2H_8N_2.2HCl$. Feine, weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei 110° das einfach-saure Salz $C_2H_8N_2.HCl$ als hornartige, amorphe, zerfließliche Masse. — Das Sulfat krystallisirt aus heißem Alkohol in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylhydrazinsulfonsäure $C_2H_8N_2SO_3 = (C_2H_5)N_2H_2(SO_3H)$. *Darstellung.* Man versetzt je 6 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ allmählich mit 1 g wasserfreiem Aethylhydrazin und erwärmt zum Schluss die Mischung ½ Stunde lang auf 80—100°. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g $KHCO_3$ versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, und dann im Vakuum bei 60—70° verdunstet. Aus dem Rückstand wird, durch Kochen mit Alkohol, das Kaliumsalz ausgezogen (FISCHER, *A.* 199, 300). $2C_2H_5.N_2H_3 + K_2S_2O_7 = K_2SO_4 + C_2H_5.N_2H_2.SO_3H.C_2H_8N_2$ und $C_2H_5.N_2H_2.SO_3H.C_2H_8N_2 + KHCO_3 = C_2H_5.N_2H_3 + C_2H_5.N_2H_2.SO_3K + H_2O + CO_2$.

$K.C_2H_7N_2SO_3$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit starken Säuren, glatt in H_2SO_4 und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln, schon in der Kälte, in diazoäthansulfonsaures Kalium übergeführt.

Diazoäthansulfonsäure $C_2H_6N_2SO_3 = C_2H_5N:N.SO_3H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (FISCHER, *A.* 199, 302). — $C_2H_5N_2SO_3.K$. In Wasser leicht löslich; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt, beim Kochen mit Säuren, Stickstoff und SO_2. Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in äthylhydrazinsulfonsaures Salz übergeführt.

Diäthylhydrazin $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$. *Darstellung.* 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure (von 50%) versetzt. Man hält die Temperatur auf 20—30°, und nur zuletzt auf 40—50°. Die Flüssigkeit wird durch HCl geklärt, heiſs colirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat bindet man an HCl und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge wird durch festes Kali Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet beide Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst Diäthylhydrazinharnstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden zehn bis zwölf Stunden lang mit 15 g koncentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. FISCHER, *A.* 199, 308).

Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 96—99°. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen): $2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2NH(C_2H_5)_2 + N_2 + H_2O$. Wird von HgO zu Teträthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte, verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von überschüssiger, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird. $(C_2H_5)_2N.NH_2 + HNO_2 = N_2O + NH(C_2H_5)_2 + H_2O$. Einsäurige Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

$(C_4H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Stickstoffentwickelung.

Triäthylazoniumjodid $C_6H_{17}N_2J = (C_2H_5)_3N(NH_2)J$. *Bildung.* Beim Digeriren von 10 g (rohem) Diäthylhydrazin mit 15 g Aethyljodid. Das Produkt wird mit Aether gewaschen und dann mit koncentrirter Kalilauge gekocht (E. FISCHER, *A.* 199, 316).

Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heiſsem Alkohol, unlöslich in Aether und koncentrirten Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt, bei höherer Temperatur, gröſstentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. Behandelt man das Jodid längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in HJ, NH_3 und Triäthylamin.

Teträthyltetrazon $C_8H_{20}N_4 = (C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine kalte, wässerige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, *A.* 199, 319).

Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Nicht destillirbar; zersetzt sich bei 135—140° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Erwärmt man Teträthylazon mit verdünnter Salzsäure auf 70—80°, so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein. $C_8H_{20}N_4 + H_2O = C_2H_4O + C_2H_5.NH_2 + (C_2H_5)_2NH + N_2$. Bildet mit Jod eine ölige, explosive Verbindung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig.

$C_8H_{20}N_4.HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $(C_8H_{20}N_4.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe,

schmale Prismen. Löslich in Wasser. Die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen genau die Hälfte des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

2. Diaminbasen.

Mehrwerthige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zusammen zu halten. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Ammoniakmolekülen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsäuriger Natur. Die Basen mit zweiwerthigen Alkylen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden mit überschüssigem Ammoniak.

$$R''.Br_2 + 2NH_3 = HBr.NH_2R''NH_2.HBr$$
$$2R''.Br_2 + 3NH_3 = N_3(R'')_2.H_5.3HBr + HBr$$
$$3R''.Br_2 + 4NH_3 = N_4(R'')_3.H_6.4HBr + 2HBr.$$

Ist dagegen die Menge des Ammoniaks eine ungenügende, so entstehen intermediäre (bromhaltige) einsäurige Basen.

$$CH_2Br.CH_2Br + NH_3 = CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr.$$

Durch überschüssiges Ammoniak gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch wird bei dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen HBr entzogen: es entstehen ungesättigte, einsäurige Basen. $CH_2Br.CH_2.NH_2 = CH_2{:}CH.NH_2 + HBr$. Behandelt man die gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so wird ihnen zum Theil HBr entzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen. $2CH_2Br.CH_2.NH_2 + Ag_2O + H_2O = 2CH_2(OH).CH_2.NH_2 + 2AgBr$.

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und NH_3 entstehen nicht blos primäre Diamine $N_2R''H_4$. Ganz wie bei der Einwirkung von NH_3 auf Alkyljodide $C_nH_{2n+1}J$ werden auch mit den Alkylenbromiden sekundäre und tertiäre Basen, neben Bromammonium, gebildet.

$$2(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_2.H_4Br_2 + 2NH_4Br$$
$$3(R''.Br_2 + 2NH_3) = N_2R''_3.H_2Br_2 + 4NH_4Br.$$

Die primären Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ entstehen auch bei der Reduktion der Nitrile der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ mit Zink und Salzsäure.

$$CN.CN + 8H = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$$
$$CN.CH_2.CH_2.CN + 8H = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

Daneben wird aber viel Ammoniak gebildet (LADENBURG, *B.* 16, 1150). Man scheidet die gebildeten Basen vom Ammoniak durch Fällung als Superjodide.

In den primären und sekundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.

Ammoniumbasen von der Form $N_2R''_4.Br_2$ entstehen, neben den anderen Basen, sind aber bis jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodiden $C_nH_{2n+1}J$ werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B. $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6.J_2$. Ein solches Jodid wird nur durch Ag_2O zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base.

Diagnose von Diaminen durch Behandeln mit Aethyljodid: HOFMANN, *J.* 1861, 505.

1. Methylenbasen.

Methylenteträthyldiamin $C_9H_{22}N_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von 6,5 g Trioxymethylenamin mit 29,2 g Diäthylamin (KOLOTOW, *Ж.* 17, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 166—169° (i. D.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Dimethylendimethyldiamin $C_4H_{10}N_2 = (CH_2)_2.N_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre (ROMENY, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flüchtig. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Ameisensäurealdehyd und Methylamin gespalten. Dampfdichte = 83 (gef.; H = 2). — $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dimethylendiäthyldiamin $C_6H_{14}N_2 = (CH_2)_2.N_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man übergiefst im Kältegemisch befindliches Trioxymethylen mit etwas weniger als (1 Mol.) Aethylamin, erwärmt das im Einschmelzrohre befindliche Gemisch einige Zeit im Wasserbade und rektificirt dann die gebildete (über KHO entwässerte) Oelschicht (KOLOTOW, *Ж.* 17, 231). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205—208° (i. D.). Dampfdichte = 2,01 (entsprechend C_3H_7N). Löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen theilt sich die Lösung in zwei Schichten. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Salzsäure, schon in der

Kälte, in Trioxymethylen und Aethylamin zerlegt. — $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 73°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Eingiefsen von $C_6H_{14}N_2$ in eine alkoholische, salzsäurehaltige Lösung von $PtCl_4$.

2. Aethylenbasen.

Aethylendiamin $C_2H_8N_2 + H_2O = NH_2.CH_2.CH_2.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkoholischem NH_3 auf 100° (CLOËZ, *J.* 1853, 468). Beim Behandeln von Cyan mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — *Darstellung.* Man erhitzt in Röhren 42 g Aethylenchlorid mit 510 ccm wässerigem Ammoniak fünf Stunden lang auf 115—120°, dampft dann den Röhreninhalt bis zur beginnenden Krystallisation ein und fällt mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols. Das ausgeschiedene Salz $C_2H_4.N_2H_4.2HCl$ wird mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Aetznatron zerlegt (KRAUT, *A.* 212, 254; vgl. HOFMANN, *B.* 4, 666).

Erstarrt im Kältegemisch zur Krystallmasse, die bei +10° schmilzt. Spec. Gew. = 0,970 bei 15°. Die wasserfreie Base siedet bei 116,5°; spec. Gew. = 0,902 bei 15° (KRAUT); sie erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei +8,5°. In Wasser leicht löslich; wird der wässerigen Lösung, durch Aether, nicht entzogen. Mischt sich nicht mit Benzol oder Aether. Verliert das Wasser nicht über BaO, wohl aber beim Destilliren über Natrium, und bei wiederholtem Erhitzen mit festem Natron, im Rohr, auf 100°. Dampfdichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation; Dampfdichte der wasserfreien Base = 2,00 (ber. 2,07). Wird von salpetriger Säure zersetzt; dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl$. Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. — $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in H_2O schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). — Das Sulfat krystallisirt tetragonal. — Rhodanid $C_2H_4(NH_2)_2.(HCNS)_2$. Grofse Prismen, in Wasser äufserst löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 145° (HOFMANN, *B.* 5, 245).

Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2$. *Bildung.* Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Sublimat, in H_2S und Aethylenthioharnstoff $CS(NH)_2.C_2H_4$.

Aethylendiäthyldiamindihydrojodid $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2.2HJ$ entsteht aus $C_2H_4.N_2H_4$ und C_2H_5J (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389; 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein krystallisirtes, beständiges Hydrat $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_2H_2 + H_2O$.

Die **Jodide** $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4H_2J_2$ und $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ wurden ebenfalls von HOFMANN dargestellt. Das Jodid der Ammoniumbase $C_2H_4.N_2(CH_3)_6J_2$ und ebenso $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$ geben mit Ag_2O sehr ätzende, in H_2O leicht lösliche Basen. — **Aethylentetrâthyldiaminbromid** $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.H_2Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Teträthylbase sind flüchtig. — Beim Behandeln des Jodids $C_6H_{15}NJ_2$ (siehe Diäthylamidoalkohol) mit Silberoxyd entsteht Aethylenteträthyldiamin (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1149). — $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4(HCl.AuCl_3)_2$. Krystalle, schwer löslich in heifsem Wasser.

Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem NH_3 (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291).

Siedep.: 170° (HOFMANN, *J.* 1858, 343).

Diäthylendiäthyldiamin $(C_2H_4)_2(NH.C_2H_5)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Diäthylendiamin und Aethyljodid oder aus $C_2H_4.Br_2$ und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Flüssig. Siedep.: 185°.

Aufserdem wurden von HOFMANN dargestellt: $(C_2H_4)_2.N_2(CH_3)_4J_2$ und $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_4J_2$.

Triäthylendiamin $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_4)_3N_2$. Siedep.: 210° (HOFMANN, *J.* 1858, 343). — Isomeres Triäthylidendiamin siehe Hydracetamid (S. 750).

Diformyläthylendiamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4.N_2H_2(CHO)_2$. *Bildung.* Chloral und Aethylendiamin wirken energisch auf einander ein: $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3.CHO = C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$ (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Aethylendiamin.

3. Propylendiamine $C_3H_{10}N_2 = C_3H_6(NH_2)_2$.

1. Propylendiamin $CH_3.CH(NH_2).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischem NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei 119—120°; spec. Gew. = 0,878 bei 15°. Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an,

dabei das Hydrat $C_3H_6(NH_2)_2.H_2O$ bildend, welchem nur durch Natrium alles Wasser entzogen werden kann. — $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl$. Lange Nadeln, in Wasser aufserordentlich löslich; auch in Alkohol löslich. — $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine vierseitige Tafeln.

2. Trimethylendiamin $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Man lässt 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8—9 Thln. bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak drei bis vier Tage lang stehen, verdampft dann zur Trockene und destillirt den Rückstand mit Natronlauge. Das Destillat neutralisirt man mit HCl, verdunstet die Lösung zur Krystallisation und zerlegt das, nach einigem Stehen über H_2SO_4, auskrystallisirte Hydrochlorid durch festes Kali (E. FISCHER, KOCH, *B.* 17, 1799). LELLMANN und WÜRTHNER (*A.* 228, 227) erhitzen 1 Vol. Trimethylenbromid mit 20 Vol. alkoholischen Ammoniaks zehn Stunden lang auf 100°.

Flüssig. Siedep.: 135—136° bei 738 mm. Bildet an feuchter Luft Nebel. Mischt sich mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zieht CO_2 an. — $C_3H_{10}N_2.2HCl$ (bei 100°). Grofse Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_3H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Hellrothe, glänzende Prismen (aus Wasser). — $C_3H_{10}N_2.2HBr$. — Rhodanid $C_3H_{10}N_2(CNSH)_2$. *Bildung.* Aus Trimethylendiamin und CNSH (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 230). — Pulver. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt bei 120° unverändert; bei 140° entstehen $NH_4.SCN$ und Trimethylenthioharnstoff.

Hexamethylpropylendiammoniumbromid $C_9H_{24}N_2Br_2 + H_2O = CH_2[CH_2.N(CH_3)_3Br]_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Trimethylenbromid und wässerigem Trimethylamin bei 100°. [Gewöhnliches α-Propylenbromid verbindet sich nicht mit $N(CH_3)_3$] (ROTH, *B.* 14, 1351). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt an Silbersalze beide Bromatome ab. — $C_9H_{24}N_2Cl_2.PtCl_4$. In Wasser sehr schwer löslich.

4. Butylendiamin $C_4H_{12}N_2 = C_4H_8(NH_2)_2$ (?).

Bildung. Aus Aethylencyanid mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). — Flüssig, siedet nicht unterhalb 140°. Konnte, auf diese Weise, nicht dargestellt werden, weder von LADENBURG (*B.* 16, 1150), noch von LELLMANN und WÜRTHNER (*A.* 228, 229).

5. Basen $C_5H_{14}N_2$.

1. **Pentamethylendiamin** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Trimethylencyanid mit Zink und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1151). $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + 8H = C_5H_{14}N_2$. Bei möglichst raschem Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Trimethylencyanid in absolutem Alkohol (LADENBURG, *B.* 18, 2957). Man destillirt den Alkohol ab und leitet in den Rückstand überhitzten Wasserdampf. Das Destillat wird mit HCl neutralisirt, verdampft, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und das Hydrochlorid mit festem Kali, wenig Wasser und Aether behandelt. — Syrup. Riecht nach Piperidin und Sperma. Siedep.: 175—178°; spec. Gew. = 0,9174 bei 0°/4°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Raucht an der Luft. Das salzsaure Salz zerfällt bei der trocknen Destillation in NH_3, HCl und Piperidin $C_5H_{11}N$. — $C_5H_{14}N_2.2HCl$ (LADENBURG, *B.* 18, 3100). — $(C_5H_{14}.N_2HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, orangegelbe Prismen (aus Wasser). Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Diacetylpentamethylendiamin $C_9H_{18}N_2O_2 = CH_2(CH_2.CH_2.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Pentamethylendiamin und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 18. 2958). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Destillirt fast unzersetzt.

2. **Neuridin.** *Vorkommen.* Im frischen, menschlichen Gehirn (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 92). — *Bildung.* Bei fünf- bis sechstägiger Fäulniss von Fleisch (BRIEGER, *B.* 16, 1187, 1405), von Fisch (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 90; BOCKLISCH, *B.* 18, 86), von Kuhkäse und Leim (BRIEGER, *J. Th.* 1884, 91). — *Darstellung.* Man fällt die erhaltene Lösung durch Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S, säuert es durch H_2SO_4 stark an und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die saure Lösung gekocht zur Entfernung der flüchtigen Säuren, hierauf mit Baryt übersättigt und der freie Baryt durch CO_2 entfernt. Man fällt nun die Base durch $HgCl_2$ und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren zunächst unorganische Verbindungen und dann das salzsaure Salz der Base, welches man wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. In der alkoholischen Lösung bleibt das Salz des Trimethylvinyliumoxydhydrates $N(C_2H_3)(CH_3)_3.OH$. — Widrig riechende, gelatinöse Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in absolutem Alkohol, schwer löslich in Fuselöl. Wird durch $HgCl_2$ und Bleizucker gefällt. Leicht zersetzlich. Liefert beim Kochen mit Natronlauge

Di- und Trimethylamin. Giebt nicht die Isonitrilreaktion. Nicht giftig. — $C_5H_{14}N_2.2HCl$. Nadeln (BRIEGER). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. — $C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$ (BOCKLISCH). Hellgelbe, kurze Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_5H_{14}N_2.2HCl).PtCl_4$. Nadeln (BR.).

B. Basen $C_nH_{2n+2}N_2$.

Zu den Basen $C_nH_{2n+2}N_2$ gehören die Amidine $NH:C_nH_{2n-1}.NH_2$. Dies sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, *A.* 184, 121). Sie entstehen durch successives Behandeln der Amide mit PCl_5 und NH_3. I. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 + PCl_5 = C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + POCl_3$. — II. $C_nH_{2n-1}Cl_2.NH_2 + NH_3 = C_nH_{n-1}(NH).NH_2 + 2HCl$. Ferner aus den Amiden durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salzsäurestrome): $2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C(NH).NH_2 + C_2H_3O.OH$. Die Amidine entstehen auch durch Behandlung eines Gemenges aus Säurenitril und Alkohol mit Salzsäure und zwar durch Zerlegung von zunächst gebildeten Imidoäthern. $2C_2H_5.CN + 2C_4H_9.OH + 2HCl = 2NH:C(C_2H_5).OC_4H_9.HCl = C_3H_8N_2.HCl + C_4H_9Cl + C_2H_5.CO_2.C_4H_9$. Leichter entstehen die Amidine beim Versetzen der salzsauren Imidäther mit NH_3, resp. Basen, in der Kälte (PINNER, *B.* 16, 357). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2NH_2(CH_3) = N(CH_3):CH.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH + NH_3$.

Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zerfallen leicht in Ammoniak und Säuren: $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O_2 + 2NH_3$.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidine liefert nur das Formamidin ein Diacetylderivat. Bei den höheren Amidinen, zum geringen Theile aber auch beim Formamidin, wirkt das Essigsäureanhydrid Ammoniak entziehend und liefert daher Kondensationsprodukte. So entstehen aus Acetamidin und Essigsäureanhydrid die Verbindungen $C_6H_8N_2O$ und $C_8H_{11}N_3O$, während Capronamidin einfach in NH_3 und Capronitril zerfällt (PINNER, *B.* 17, 176). I. $2C_2H_6N_2 + 2C_4H_6O_3 = C_8H_{11}N_3O + NH_2.C_2H_3O + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. —II. $C_6H_{14}N_2 = C_6H_{11}N + NH_3$.

Die Amidine verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Acetessigsäureester zu Oxypyrimidinen. $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3.C(NH).NH_2 = CH_3.C\langle {N.C(CH_3) \atop N:C(OH)} \rangle CH + C_2H_5.OH + H_2O$.

Nomenklatur der Amidine: WALLACH, *A.* 214, 256.

Amidamidin: $\overset{''}{R}\langle {CO.NH_2 \atop C(NH).NH_2}$ Amidimidin: $\overset{''}{R}\langle {CO \atop C(NH)} \rangle NH$

Amidin: $\overset{''}{R}\langle {C(NH).NH_2 \atop C(NH).NH_2}$ Imidin: $\overset{''}{R}\langle {C(NH) \atop C(NH)} \rangle NH$.

1. Methenylamidin (Formamidin) $CH_4N_2 = CH(NH).NH_2$. Absoluter Alkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. (GAUTIER, *Z.* 1867, 659.) $2CNH.HCl + 2C_2H_5.OH = CH_4N_2.HCl + C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5$. Aus salzsaurem Formimidoäther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 16, 375, 1647). — Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzp.: 81°. Zerfällt bei 100° in HCN und NH_4Cl und beim Versetzen mit Kali sofort in Ameisensäure und NH_3. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Diacetylformamidin und Triacetylformadil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$. — Die anderen Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind sehr zerfliefslich. — $(CH_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, orangerothe Quadratoktaëder.

Dimethylformamidine $C_3H_8N_2$. 1. Symmetrisches (s)-$N(CH_3):CH.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Formimidoäther mit 3 Mol. alkoholischem Methylamin in der Kälte (PINNER, *B.* 16, 1648).

Das salzsaure Salz bildet zerfliefsliche Blätter. Es löst sich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. — $(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze, derbe Prismen. Schmilzt bei 172° theilweise, unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser.

2. Unsymmetrisches (a)-$NH:CH.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei achttägigem Stehen von salzsaurem Formimidoäther mit Dimethylamin, in der Kälte, entsteht salzsaures a-Dimethylformamidin, das beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt (PINNER, *B.* 16, 1650). — $C_3H_8N_2.HCl$. Derbe, glasglänzende, zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylformamidine $C_5H_{12}N_2$. 1. Symmetrisches $N(C_2H_5):CH.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Formimidoäther und alkoholischem Aethylamin (PINNER, *B.* 16, 1649). — Das Hydrochlorid ist ein Oel, das sehr langsam zu grofsen, zerfliefslichen Blättern erstarrt. — $(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe, dicke Prismen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 197—198°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

2. Unsymmetrisches $C_5H_{12}N_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von (1 Mol.) salzsaurem Formimidoäther mit der Lösung von (2 Mol.) Diäthylamid in absolutem Alkohol, in der Kälte (PINNER, *A.* 17, 179). Man destillirt den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit HCl, wobei zunächst salzsaures Diäthylamin auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Aether geschlämmt, um den Rest an diesem Salz zu entfernen.

Das Salz $C_5H_{12}N_2.HCl$ bildet glasglänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich langsam, beim Kochen, unter Entwickelung von NH_3 und Bildung der Base $C_{10}H_{21}N_3$. — $(C_5H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus gelbrothen Prismen bestehend. Schmelzp.: 208—209°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diacetylformamidin $C_5H_8N_2O_2 = N(C_2H_3O).CH.NH(C_2H_3O)$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoameisenäther mit Acetamid auf 180° (WICHELHAUS, *B.* 3, 2). I. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_2N_2(C_2H_3O)_2 + 3C_2H_5.OH$. — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_3O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_6O + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Beim Kochen von salzsaurem Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 16, 1660; 17, 172). — Würfelförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Sublimirt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Wasser in essigsaures Formamidin über.

In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylformamidins (aus Orthoameisenäther und Acetamid) findet sich ein isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin (?) (WICHELHAUS, *B.* 3, 3). — $CH_4N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle.

Triacetylformadil $C_8H_{11}N_3O_3 = C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diacetylformamidin, beim Erhitzen von salzsaurem Formamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 17, 172). — *Darstellung.* Die Mutterlaugen von der Darstellung des Diacetylformamidins werden durch Natron gefällt und der Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt.

Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.: 224°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

2. Basen $C_2H_6N_2$.

1. **Aethenylamidin** (Acediamin, Acetamidin) $CH_3.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome entweichen Triacetdiamid, Essigsäure und Acetylchlorid, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin (STRECKER, *A.* 103, 328).

Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch, zerfällt aber schon beim gelinden Erwärmen in NH_3 und Essigsäure. Beim Kochen von salzsaurem Aethenylamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen Anhydrodiacetylacetamidil $C_8H_{11}N_3O$ und Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$.

Das Hydrochlorid $C_2H_6N_2.HCl$ krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in Säulen. Schmelzp.: 164—165° (PINNER, *B.* 17, 178). — $(C_2H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle.

Aethenyldiäthylamidin $C_6H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5$. *Bildung.* Die bei der Einwirkung von PCl_5 auf Aethylacetamid entstehende Base $C_8H_{15}Cl.N_2$ wird mit festem Aetzkali destillirt (WALLACH, *A.* 184, 108). — Bei 165—168° siedendes Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Aethylamin.

Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Anhydrodiacetylacetamidil, bei 1½stündigem Kochen von salzsaurem Aethenylamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 17, 174). $C_2H_6N_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_8N_2O + 2H_2O$. Man giefst die erhaltene Lösung in verdünnte Natronlauge, filtrirt nach 24 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit heifsem Wasser. Hierbei bleibt das Anhydrodiacetyläthenylamidin ungelöst und wird aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 253° zu einem dunklen Oel. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, und sehr leicht in verdünnten Säuren. Liefert ein Platindoppelsalz.

Anhydrodiacetylacetamidil $C_8H_{11}N_3O + 2H_2O$. *Bildung* und *Darstellung*

siehe Anhydrodiacetyläthenylamidin (PINNER, *B.* 17, 174). $2C_2H_6N_2 + 2(C_2H_3O)_2O = C_8H_{11}N_3O + C_2H_3O.OH + C_2H_3O.NH_2 + 2H_2O$. — Kleine, warzenförmig vereinigte Prismen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Schmelzp.: 185°. Verdunstet langsam bei 100°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Giebt ein Platinsalz.

Dimethyloxypyrimidin $C_6H_8N_2O = CH_3.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle CH$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch aus gleichen Molekülen Acetessigsäureäthylester, salzsaurem Acetamidin und Natronlauge (von 10%) einige Tage stehen, verdampft dann zur Trockene und zieht das gebildete Produkt mit absolutem Alkohol aus (PINNER, *B.* 17, 2520; 18, 2847). — Stark glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol.

2. **Dimethylendiamin** siehe S. 918.

3. Propionamidin $C_3H_8N_2 = C_2H_5.C(NH).NH_2$. Aus salzsaurem Propionimidoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1484; PINNER, *B.* 16, 1654; 17, 178). — Das salzsaure Salz $C_3H_8N_2.HCl$ bildet sehr zerfliefsliche, lange Prismen, die bei 129° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab: wahrscheinlich freies Propionamidin. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Base $C_8H_{13}N_3$. — $(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 199—200°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER, *B.* 17, 178).

Methyläthyloxypyrimidin $C_7H_{10}N_2O = C_2H_5.C\langle{N.C(CH_3) \atop N:C(OH)}\rangle CH$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Acetessigsäureäthylester, salzsaurem Propionamidin und Natronlauge (von 10%) (PINNER, *B.* 18, 2847). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 160°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{10}N_2O.HCl$. Dicke Primen. Schmilzt unter Zersetzung bei 240 bis 246°. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $(C_7H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dicke, gelbe Prismen. Schmilzt bei 236° unter Zersetzung.

4. Oxyisobutyramidin $C_4H_{10}N_2O = OH.C(CH_3)_2.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_4H_{10}N_2O.HCl$ entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Oxyisobutyrimidoäthyläther (PINNER, *B.* 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisirt in grofsen, dicken Platten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

Diäthylendiamin $C_4H_{10}N_2$ siehe S. 919.

5. Capronamidin $C_6H_{14}N_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).NH_2$. Das Hydrochlorid $C_6H_{14}N_2.HCl$ bildet grofse, etwas zerfliefsliche Blätter. Schmelzp.: 106—107° (PINNER, *B.* 17, 178). Leicht löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid Capronitril und Capronamid. — $(C_6H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe oder gelbrothe Blätter. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 199°; schmilzt unter heifsem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser.

C. Basen $C_nH_{2n}N_2$.

1. Amidoisovaleronitril $C_5H_{10}N_2$ siehe Säurenitrile.

Verbindung $C_5H_4Br_6N_2$ siehe Phloroglucin.

2. Basen $C_6H_{12}N_2$.

1. **Hydracetamid** siehe S. 750.

2. **Triäthylendiamin** siehe S. 920.

3. Base $C_8H_{15}ClN_2$. *Bildung.* PCl_5 wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung $CH_3.CCl_2NH.C_2H_5$, die schon bei 50° in HCl und das salzsaure Salz der Base $C_8H_{15}ClN_2$ zerfällt (WALLACH, *A.* 184, 108). $CH_3.CO.NH.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 + POCl_3$ und $2CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 = C_8H_{15}ClN_2.HCl + 2HCl$. — Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali zerfällt sie in KCl, Kaliumacetat und Diäthylacetamidin. $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = KCl + K.C_2H_3O_2 + C_6H_{14}N_2$. — Das Platindoppelsalz dieser Base $(C_8H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe, monokline Prismen.

4. Acetonin $C_9H_{18}N_2$ siehe S. 805.

5. Base $C_{10}H_{19}ClN_2$. *Bildung.* Aus Diäthylformamid und PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 751) s. Formamid.

6. Base $C_{13}H_{26}N_2$ siehe Piperin.

D. Basen $C_nH_{2n-2}N_2$.

Basen $C_nH_{2n-2}N_2$ entstehen durch Behandeln eines Gemenges von Glyoxal und Aldehyden $C_nH_{2n}O$ mit Ammoniak.

$$CHO.CHO + CH_3.CHO + 2NH_3 = \begin{matrix} CH.N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \rangle C.CH_3 + 3H_2O.$$

Diese Basen (Glyoxaline) sind fest und unzersetzt flüchtig. Die niederen Glieder der Reihe sind in Wasser äufsert leicht löslich, die höheren Homologen sind darin unlöslich. Es sind kräftige einsäurige Basen. Sie gleichen darin den Amidinen $C_nH_{2n+2}N_2$, mit denen sie auch eine Bildungsweise gemein haben (s. unten Chlorsubstitutionsprodukte). Die Glyoxaline verhalten sich den Alkyljodiden gegenüber wie Imidbasen, d. h. sie nehmen bis zu zwei Alkoholradikalen auf. Behandelt man das Glyoxaläthylin mit Aethyljodid, so erhält man zunächst das Hydrojodid einer äthylirten Base. $C_4H_5.NH + C_2H_5.J = C_4H_5.N(C_2H_5).HJ$. Alkalien scheiden daraus das freie Aethylglyoxaläthylin $C_4H_5N.C_2H_5$ ab. Diese Alkylderivate sind flüssig und sieden erheblich niedriger als die Stammsubstanz (Glyoxaläthylin siedet bei 267°, — Methylglyoxaläthylin bei 205—206°; Aethylglyoxaläthylin bei 212—213°). An das gebildete alkylirte Glyoxalin lagert sich noch einmal 1 Mol. eines Alkyljodides an. Die monoalkylirten Glyoxaline wandeln sich, bei Rothgluth, in isomere Basen, Homologe des Glyoxalins, um. Es tritt hierbei eine Wanderung des Alkyls vom Stickstoff zum Kohlenstoff ein.

$$\begin{matrix} CH.N:CH \\ \ddot{C}H.N.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH.N:C.CH_3 \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix}.$$

Chlorsubstitutionsprodukte der Glyoxaline entstehen beim Behandeln der alkylirten Oxamide mit PCl_5.

$$\begin{matrix} CO.NH.CH_3 \\ \dot{C}O.NH.CH_3 \end{matrix} + 2PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2.NH.CH_3 \\ \dot{C}Cl_2.NH.CH_3 \end{matrix} + 2POCl_3 = \begin{matrix} CH.N:CN \\ \ddot{C}Cl.N.CH_3 \end{matrix} + 3HCl + 2POCl_3.$$

Auch diese Chlorderivate entstehen also aus Säureamiden und PCl_5 ganz wie die Amidine $C_nH_{2n+2}N_2$. Sie sind flüssig, unzersetzt flüchtig und verbinden sich mit Säuren.

Das Glyoxalin $C_3H_4N_2$ wird durch Bromwasser sehr leicht in Tribromglyoxalin umgewandelt. Da dieser Körper ein Silbersalz liefert, aus welchem, durch Alkyljodide, Alkylderivate des Glyoxalins hervorgehen, so kommt ihm nothwendig die Formel $C_3Br_3.N_2H$ zu. Allein auch das Glyoxalisoamylamin liefert sehr leicht ein Tribromderivat, und dieses muss, die rationelle Formel $\begin{matrix} CH.N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \rangle C.C_4H_9$ vorausgesetzt, daher ein Bromatom an Stickstoff gebunden enthalten $\begin{matrix} CBr.N \\ \ddot{C}Br.NBr \end{matrix} \rangle C.C_4H_9$.

1. Glyoxalin $C_3H_4N_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal (DEBUS, *A.* 107, 204). $2C_2H_2O_2 + 2NH_3 = C_3H_4N_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 2H_2O$ (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 254; WYSS, *B.* 9, 1543; 10, 1365). Beim Behandeln eines Gemenges von Glyoxal und Ameisenaldehyd mit NH_3 (RADZISZEWSKY, *B.* 15, 1495). — *Darstellung.* Syrupdickes Glyoxal (das eingedampfte Rohprodukt der Einwirkung von Salpetersäure auf Aldehyd) wird allmählich mit wässerigem Ammoniak übergossen. Man rührt gut um, kühlt ab und filtrirt das gefällte Glykosin ab, sobald das Gemenge nach NH_3 riecht. Das Filtrat enthält NH_3, Glyoxalin, Ameisensäure und Glykolsäure. Man kocht zur Vertreibung des Ammoniaks, mit Kalkmilch, filtrirt, dampft zum dicken Syrup ein und fällt mit Alkohol. Das alkoholische Filtrat wird erst im Wasserbade, dann über freiem Feuer destillirt. Das über 250° Siedende ist Glyoxalin. Oder: man verdunstet die mit Kalkmilch gekochte Lösung ohne weiteres zur Trockne und unterwirft den Rückstand, aus kleinen Retorten, der trocknen Destillation. Das Destillat wird durch Erwärmen im Vakuum auf 100° entwässert und dann destillirt (WALLACH, *B.* 15, 645). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Siedep.: 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Ist im reinen Zustande nicht zerfliefslich. Dampfdichte = 2,35 (ber = 2,26). Wird von Chromsäure nicht angegriffen. Chamäleonlösung erzeugt Ameisensäure. Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Wasserstoff-

additionen (mit Natriumamalgam u. s. w) gelingen nicht. Beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Kaliumnitrit bildet sich ein säureartiger Nitrosokörper. Wird von Wasserstoffsuperoxyd zu Oxamid oxydirt (RADZISZEWSKY, *B.* 17, 1289). Glyoxalin und Benzylchlorid siehe Benzylchlorid. — Konstitution des Glyoxalins: $NH:CH.C\overset{N}{\frown}.CH_2$ (LIUBAWIN, *Ж.* 14, 161); $\begin{matrix} CH.NH \\ \ddot{C}H.N \end{matrix} > CH$ (JAPP, *B.* 15, 2419); $NH:C\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ CH \end{matrix}\right\rangle N$ (WALLACH, *A.* 214, 325).

Salzsaures und schwefelsaures Glyoxalin sind zerfließlich. — $(C_3H_4N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Sehr lösliche Krystalle (WALLACH). — $(C_3H_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Prismen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. Hält Krystallwasser, das bei 100° entweicht (WALLACH). — Oxalat $C_3H_4N_2.C_2H_2O_4$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2,06 Thle. Salz (L). Siedendes Wasser löst bedeutend mehr. — $C_3H_3AgN_2$. Weißer, amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Giebt beim Behandeln mit Alkyljodiden nur wenig substituirte Glyoxaline, sondern hauptsächlich eine amorphe, unlösliche, weiche Masse.

Tribromglyoxalin $C_3HBr_3N_2$. *Bildung.* Beim Bromiren einer wässerigen Glyoxalinlösung (WYSS, *B.* 10, 1370). — Nadeln, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, löslich in heißem. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Schmilzt bei 214° unter Bräunung. Verhält sich wie eine Säure; löst sich in Alkalien und giebt mit Lösungen der Schwermetalle unlösliche Niederschläge. — $C_3AgBr_3N_2$. Sehr beständig.

Methylglyoxalin (Oxalmethylin) $C_4H_6N_2 = C_3H_3N_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyltribromglyoxalin, in alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam (WYSS, *B.* 10, 1372). Glyoxalin verbindet sich leicht mit Methyljodid zu der Verbindung $C_3H_3(CH_3)N_2.CH_3J$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 1845; WALLACH, *A.* 214, 320). Die aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschiedene Base liefert bei der Destillation Methylglyoxalin und daneben NH_3, Di- und Trimethylamin. Dieselben Produkte entstehen bei der Destillation des Jodids mit festem Kali. Durch Erhitzen von Methylchlorglyoxalin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) und Phosphor auf 135—140° (WALLACH, *A.* 214, 308). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu federförmigen Krystallen und schmilzt dann bei —6°. Siedep.: 197—199°; spec. Gew. = 1,0363 bei 10° (WALLACH). Mit Wasser mischbar. Das Zinkdoppelsalz liefert beim Glühen mit Kalk Paraoxalmethylin. Giebt, in koncentrirter, wässeriger Lösung mit koncentrirter Cyanquecksilberlösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, der bei 118—119° schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol löst und daraus in kleinen, glänzenden Prismen krystallisirt. — $(C_4H_6N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Große Säulen. Schmelzp.: 128—131°. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_4H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln oder Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 4,2 Thle. Schmilzt unter Aufschäumen bei 190—191°.

Jodmethylat $C_4H_6N_2.CH_3J$. Methylglyoxalin verbindet sich heftig mit Methyljodid (WALLACH, *A.* 214, 320). — $(C_4H_6N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln. Schwärzt sich bei 190° und schmilzt, unter Aufschäumen, bei 202—203° zu einer grünen Masse.

Methylchlorglyoxalin $C_4H_5ClN_2 = C_3H_2ClN_2.CH_3$. *Bildung.* Aus s-Dimethyloxamid und PCl_5 (WALLACH, BÖHRINGER, *A.* 184, 500) $C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2PCl_5 = C_4H_5ClN_2.HCl + 2POCl_3 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt 10 Thle. reines Dimethyloxamid mit 33 Thln. PCl_5 und lässt die erhaltene gelbe Flüssigkeit stehen, bis sie sich wieder freiwillig erwärmt. Dann entfernt man das Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vakuum bei 100°, löst den Rückstand in kaltem Wasser, übersättigt mit Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus. Zur Reinigung wird die Base mit Wasserdämpfen überdestillirt (WALLACH, *A.* 214, 307). — Flüssig. Siedep.: 205°. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar. Reagirt stark alkalisch.

$C_4H_5ClN_2.HCl + H_2O$. Große schiefwinklige Prismen, in Wasser und Alkohol ungemein löslich. — $(C_4H_5ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_5ClN_2.NHO_3 + AgNO_3$ (?). — $C_4H_5ClN_2.C_2H_2O_4$. In Alkohol nicht besonders löslich. — $C_4H_5ClN_2.CH_3J$. Nadeln.

Methyltribromglyoxalin $C_4H_3Br_3N_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Tribromglyoxalins und $CH_3.J$ (WYSS, *B.* 10, 1372). Beim Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Methylglyoxalin mit Bromwasser (WALLACH, *B.* 16, 537). — Perlmutterglänzende Prismen. Schmelzp.: 88—89°. In Wasser und Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in koncentrirter heißer Salzsäure. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Natriumamalgam in Methylglyoxalin zurück verwandelt.

Aethylglyoxalin $C_5H_8N_2 = C_3H_3N_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethyltribromglyoxalin mit Natriumamalgam (WYSS, *B.* 10, 1373). Beim Erhitzen von Glyoxalin mit (1 Mol.) Aethylbromid (WALLACH, *B.* 16, 534).

Flüssig. Siedep.: 209—210°; spec. Gew. = 0,999. Mit Wasser mischbar. — $(C_5H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser).

Aethyltribromglyoxalin $C_5H_5Br_3N_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Tribromglyoxalins und Aethyljodid (WYSS, *B.* 10, 1372). Durch Versetzen einer Lösung von Aethylglyoxalin in verdünnter Schwefelsäure mit Bromwasser (WALLACH, *B.* 16, 537). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 61—62°.

Methyläthylglyoxalin. Aethylglyoxalin verbindet sich sehr heftig mit Methyljodid (WALLACH, *B.* 16, 535). — $(C_5H_8N_2.CH_3Cl)_2.ZnCl_2$. Durchsichtige, sehr lösliche Krystalle. Schmelzp.: 157—159°. — $(C_5H_8N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schmelzp.: 194—195°. — $C_5H_8N_2.CH_3J$. Grofse, sehr zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 74—75°. — $(C_5H_8N_2.CH_3J)_2.CdJ_2$. Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol in Blättern krystallisirt. Schmelzp.: 151—152°.

Diäthylglyoxalin. Bei mehrstündigem Erhitzen von Glyoxalin mit Aethylbromid entsteht die syrupartige Verbindung $C_3H_3N_2(C_2H_5).C_2H_5Br$ (WYSS, *B.* 10, 1367). Silberoxyd scheidet daraus die sehr zerfliefsliche, stark alkalische, freie Base ab. — $(C_5H_8N_2.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. Gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen.

Propylglyoxalin $C_6H_{10}N_2$. *Bildung.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von Glyoxalin mit Propylbromid (WALLACH, *A.* 214, 231). Das Produkt wird mit Kali versetzt und das ausgeschiedene Oel destillirt. — Flüssig. Siedep.: 219—223°. Spec. Gew. = 0,967 bei 16°. Mit Wasser mischbar. Liefert mit $AgNO_3$, $ZnCl_2$, $HgCy_2$ keine gut krystallisirten Verbindungen. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blätter oder Prismen. Löslich in heifsem Wasser.

Isoamylglyoxalin $C_8H_{14}N_2$. *Bildung.* Aus Glyoxalin und Isoamylbromid (WALLACH, *A.* 214, 322). — Flüssig. Siedep.: 240—245°. Spec. Gew. = 0,940 bei 18°. Mischt sich nicht mit Wasser, löst sich in verdünntem Alkohol. — $(C_8H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Blätter (aus heifser, alkoholischer Salzsäure). In kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich.

2. Glyoxaläthylin (Paramethylglyoxalin, Paraoxalmethylin) $C_4H_6N_2 = CH_3.C\langle{}^{NH.CH}_{N\ .\ CH}$ (?). *Bildung.* Beim Glühen der Zinkdoppelsalze von Oxalmethylin, Oxaläthylin oder Chloroxaläthylin mit CaO (WALLACH, *A.* 214, 296). Beim Einleiten von Ammoniak in eine abgekühlte, wässerige, mit 1 Mol. Acetaldehyd versetzte Glyoxallösung (RADZISZEWSKY, *B.* 15, 2706). $C_2H_2O_2 + C_2H_4O + 2NH_3 = C_4H_6N_2 + 3H_2O$. Entsteht, neben HCN, beim Durchleiten von Oxalmethylin durch ein rothglühendes Rohr (WALLACH, *B.* 16, 542). — *Darstellung.* Man versetzt eine wässerige Lösung von rohem Glyoxal mit kleinen Mengen einer wässerigen Lösung von Aldehydammoniak, bis ein neuer Zusatz keine Temperaturerhöhung mehr bewirkt. Dann verdunstet man die Lösung im Wasserbade zum Syrup und fraktionnirt den Rückstand. Das bei 260—270° Siedende wird aus kochendem Benzol umkrystallisirt (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 488). — Nadeln. Schmelzp.: 136°. Siedep.: 267°. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in kaltem Benzol. Absorbirt sofort Brom. Wird durch Gerbsäure, Pikrinsäure und die Lösungen schwerer Metalle gefällt. Liefert bei der Oxydation durch H_2O_2 Oxamid (R., *B.* 17, 1290). — $(C_4H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene, ziemlich leicht lösliche Krystalle.

Tribromglyoxaläthylin $C_4H_3Br_3N_2$. *Darstellung.* Man trägt Brom in eine wässerige Lösung von Glyoxaläthylin ein (RADZISZEWSKY, *B.* 15, 2707). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 258°. Löslich in Alkalien.

Methylglyoxaläthylin (Oxalmethyläthylin) $C_5H_8N_2 = C_4H_5N_2.CH_3$. *Bildung.* Vermischt man eine ätherische Lösung von Glyoxaläthylin mit Methyljodid, so entstehen die beiden Verbindungen $C_4H_6N_2.CH_3J$ und $C_4H_5(CH_3)N_2.CH_3J$. Durch Kalilauge wird nur die erstere zerlegt, unter Abscheidung von öligem Oxalmethyläthylin, während die Verbindung $C_4H_5(CH_3)N_2.CH_3J$ krystallinisch zurück bleibt (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 488). — Oxalmethyläthylin ist eine narkotisch riechende Flüssigkeit, die bei 205—206° siedet. Spec. Gew. = 1,0051 bei 11°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Chlorzinkdoppelsalz krystallisirt aus Alkohol in Prismen, die bei 137—138° schmelzen.

Jodmethylat $C_5H_8N_2.CH_3J$. *Bildung.* Siehe oben. — Krystalle.

Chloroxalmethyläthylin $C_5H_7ClN_2$. *Bildung.* Aus Methyläthyloxamid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 71). — Siedep.: 212—213°.

$C_5H_7ClN_2.HCl$. Krystallisirt, wasserhaltig, in Prismen. — $(C_5H_7ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_5H_7ClN_2 + AgNO_3$. — $C_5H_7ClN_2.CH_3J$.

Aethylglyoxaläthylin (Oxaläthylin, Oxaläthyläthylin) $C_6H_{10}N_2 = C_4H_5N_2.C_2H_5$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht aus Glyoxaläthylin und Aethylbromid (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 489). Bei sechsstündigem Erhitzen von 1 Thl. Chloroxaläthylinhydrojodid $C_6H_9ClN_2.HJ$ mit 7 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,9) und 1 Thl. amorphem

Phosphor auf 135—140° (WALLACH, *A.* 214, 299). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,982 bei 15°. Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Starke Base; fällt Metalloxyde. Absorbirt energisch Brom. Spaltet, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 240°, Aethylamin ab. Wird von $KMnO_4$ leicht angegriffen und liefert damit: Oxalsäure, NH_3 und Essigsäure. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in HCN und Paraoxalmethylin. Liefert bei der Oxydation durch H_2O_2 Aethyloxamid (RADZISZEWSKY, *B.* 17, 1290; WALLACH, *B.* 16, 544). Auch beim Glühen des Zinkdoppelsalzes mit CaO entsteht Paraoxalmethylin, neben Aethylen. Wirkt auf den Organismus wie Atropin (SCHULZ, *B.* 13, 2353).

Salze: WALLACH. — $C_6H_{10}N_2.HCl$. Zerfliefsliche Krystalle. Destillirbar. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Prismen. Schmelzp.: 159—160°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Krystalle; löslich in heifsem Wasser. — $(C_6H_{10}N_2)_2.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heifsem Wasser und leicht in Alkohol.

Jodmethylat $C_6H_{10}N_2.CH_3J$. Oxaläthylin verbindet sich explosionsartig mit Methyljodid (WALLACH, *A.* 214, 303). — Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Natron, unverändert als schwer erstarrendes Oel gefällt — $C_6H_{10}N_2.CH_3J_3$. Dunkle, grünschillernde Nadeln.

Chloroxaläthylin $C_6H_9ClN_2$. *Bildung.* Aus s-Diäthyloxamid und PCl_5 entsteht zunächst das Chlorid $C_2Cl_4(NH.C_2H_5)_2$, das aber, schon bei schwachem Erwärmen, in HCl und salzsaures Chloroxaläthylin zerfällt (WALLACH, *A.* 184, 34; PIRATH, *B.* 12, 1064). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von PCl_5 auf a-Diäthyloxamid und auf Diäthylcyanformamid $CN.CO.N(C_2H_5)_2$ (WALLACH, *A.* 214, 261). — Siedep.: 217 bis 218°; spec. Gew. = 1,1420 bei 15°. Riecht narkotisch. In kaltem Wasser leichter löslich als in heifsem. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroïn. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert; bei 280—300° entstehen NH_3 und Aethylamin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 220—230° wird alles Chlor als HCl abgeschieden und daneben Essigsäure gebildet. Chromsäure wirkt nicht ein. $KMnO_4$ reagirt leicht und erzeugt Oxalsäure, HCl u. a. Körper. Mit Natrium entsteht Dioxaläthylin $C_{12}H_{26}N_4$, durch Natriumamalgam wird aber keine Elimination des Chlors bewirkt. Wird durch Erhitzen mit HJ und Phosphor in Oxaläthylin zurück verwandelt. Beim Glühen des Chlorzinkdoppelsalzes mit Kalk entstehen Pyrrol, NH_4Cl und Paraoxalmethylin (WALLACH, *A.* 214, 294).

$C_6H_9ClN_2.HCl + H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz destillirt unzersetzt. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Ungemein löslich (WALLACH, *A.* 214, 280). — $C_6H_9ClN_2 + HgCl_2$. — $C_6H_9ClN_2 + 4HgCl_2$. — $(C_6H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (BODEWIG, *B.* 14, 738). — $C_6H_9ClN_2.HJ + H_2O$. Grofse Prismen (WALLACH, *A.* 214, 280). — $C_6H_9ClN_2.J_2$. Rubinrothe Krystalle. Schmelzp.: 108—110° (W.). — $(C_6H_9ClN_2)_2 + AgNO_3$. Nadeln. — Saures Oxalat $C_6H_9ClN_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol).

Jodmethylat $C_6H_9ClN_2.CH_3J$. Nadeln. Schmelzp.: 203° (W., *A.* 214, 262). Wird von Aetzkali erst bei anhaltendem Kochen angegriffen, wobei Aethylamin entweicht. Mit Silberoxyd entsteht eine starke Base.

Bromäthylat $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br$. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5Br.Br_2$. — $C_6H_9ClN_2.C_2H_5J$.

Isochloroxaläthylin. Bei anhaltendem Kochen von Chloroxaläthylin mit festem Aetzkali entsteht eine kleine Menge einer isomeren Base, die in Ligroïn ganz unlöslich ist. Siedep.: 220—224° (WALLACH, *A.* 214, 281). Wie es scheint, geht sie durch Behandeln mit Säuren wieder in gewöhnliches Chloroxaläthylin über.

Bromoxaläthylin. Aus s-Diäthyloxamid und PBr_5 entstehen Krystalle $C_2Br_2(N.C_2H_5)_2$ und $C_2Br_4(NH.C_2H_5)_2$ (?), welche mit Wasser sofort wieder Diäthyloxamid erzeugen. Beim Erhitzen verlieren sie HBr, und man erhält das feste, schwer destillirbare Bromoxaläthylin $C_6H_9BrN_2$ (WALLACH, *A.* 214, 282).

Dibromoxaläthylin $C_6H_8Br_2N_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Oxaläthylin mit Bromwasser (WALLACH, *B.* 16, 537). — Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren. Schmelzp.: 39°. — $(C_6H_8Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche Krystalle.

Chlorbromoxaläthylin $C_6H_8ClBrN_2$ (WALLACH, *A.* 214, 283). *Bildung.* Giebt man Brom zu einer Lösung von Chloroxaläthylin in Chloroform, so krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten zunächst feine, rothe Nadeln $C_6H_8ClBrN_2.HBr.Br_2$ (Schmelzp.: 112,5—113,5°). In Alkohol und Aether lösen sich die Nadeln leichter als in $CHCl_3$. Von kaltem Wasser werden sie langsam, von heifsem rasch zersetzt, unter Abgabe von Brom und HBr. Aus der Mutterlauge erhält man grofse, hochrothe, monosymmetrische Krystalle $C_6H_8ClBrN_2.Br_2$ (Schmelzp.: 132—133°). Beide Arten von Krystallen sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$. Beim Kochen mit Wasser entweicht aus beiden Brom, und auf Zusatz von Kali erhält man das freie Chlorbromoxaläthylin $C_6H_8ClBrN_2$, als ein im Exsiccator allmählich erstarrendes Oel. Es löst

sich sehr wenig in Wasser. Wird von Kali schwer angegriffen. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation. — $(C_6H_8ClBrN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallwarzen. — $2C_6H_8ClBrN_2 + AgNO_3$. Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (charakteristisch).

Jodoxaläthylin $C_6H_9JN_2$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion von Chloroxaläthylin durch HJ (WALLACH, *A.* 214, 300). — Krystalle.

Dioxaläthylin $C_{12}H_{18}N_4$. *Bildung.* Man lässt Natrium bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Lösung von Chloroxaläthylin in Ligroïn einwirken (WALLACH, *A.* 214, 297). $2C_6H_9ClN_2 + 2Na = C_{12}H_{18}N_4 + 2NaCl$. — Oel; siedet über 300°. — $C_{12}H_{18}N_4.2HCl + PtCl_4$. Amorpher, sehr schwer löslicher Niederschlag.

Oxalpropyläthylin $C_7H_{12}N_2 = C_4H_5N_2.C_3H_7$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht aus Glyoxaläthylin und Propylbromid (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 489). — Flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9641. Liefert mit $ZnCl_2$ keine krystallisirte Doppelverbindung.

3. Glyoxalpropylin (Paraäthylglyoxalin) $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH.N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \!\!> C.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Durchleiten von Aethylglyoxalin durch ein rothglühendes Rohr (WALLACH, *B.* 16, 543). Ein Gemisch der Lösungen von 100 g Propionaldehyd in 500—600 g Wasser und von 300 g rohem Glyoxal in 300 g Wasser versetzt man, unter Abkühlen, so lange mit NH_3, bis die Lösung nach NH_3 riecht, lässt über Nacht stehen und verdunstet dann im Wasserbade. Der Rückstand wird fraktionnirt und das krystallinische Destillat aus einem Gemisch von Aether, Benzol und Ligroïn umkrystallisirt (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 489). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 76—77° (W.); 79—80°. Siedep.: 268° (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und kaltem Benzol, schwer in Ligroïn. Wird von H_2O_2 zu Oxamid oxydirt (R., *B.* 17, 1290). — $(C_5H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht lösliche Prismen oder Platten (W.).

Oxalmethylpropylin $C_6H_{10}N_2 = C_5H_7N_2(CH_3)$. Glyoxalpropylin verbindet sich mit Methyljodid zu einer krystallisirten Verbindung, aus welcher Kalilauge den Körper $C_5H_7(CH_3)N_2.CH_3J$ in Krystallen abscheidet (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 490).

Oxaläthylpropylin $C_7H_{12}N_2 = C_5H_7N_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht aus Glyoxalpropylin und Aethylbromid (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 490). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 219—220°; spec. Gew. = 0,9813. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation durch H_2O_2 Aethyloxamid (R., *B.* 17, 1290). — Das krystallisirte Chlorzinkdoppelsalz schmilzt bei 172—173°.

Oxalpropylpropylin (Oxalpropylin) $C_8H_{14}N_2 = C_5H_7N_2(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Chloroxalpropylin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (WALLACH, *A.* 214, 314). Das Hydrobromid entsteht aus Glyoxalpropylin und Propylbromid (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 491).

Oelige, schwach narkotisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 229—230°; spec. Gew. = 0,952 bei 17°. Mit Wasser mischbar. Das Zinkdoppelzalz liefert, beim Glühen mit CaO, Pyrrol und eine bei 250—255° siedende, flüssige Base. — $(C_8H_{14}N_2.HCl)_2.ZnCl_2$. Säulenförmige Krystalle. Schmelzp.: 92°. — $(C_8H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Blätter.

Jodmethylat $C_8H_{14}N_2.CH_3J$. Nadeln. Löslich in Wasser (WALLACH). — $(C_8H_{14}N_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Chloroxalpropylin $C_8H_{13}ClN_2 = C_5H_6ClN_2.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Dipropyloxamid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 312). — Flüssig. Siedep.: 236° (kor.); spec. Gew. = 1,090 bei 16°. Riecht stark narkotisch. Sehr wenig löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_8H_{13}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle; löslich in Wasser. — $C_8H_{13}ClN_2.HJ$ (bei 100°). Lange Prismen.

4. Basen $C_6H_{10}N_2$. 1. Parapropylglyoxalin $\begin{matrix} CH.N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \!\!> C.CH_2.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Durchleiten von Propylglyoxalin durch ein rothglühendes Rohr (WALLACH, *B.* 16, 543). — Flüssig. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

2. Glyoxalisobutylin $\begin{matrix} CH.N \\ \ddot{C}H.NH \end{matrix} \!\!> C.CH(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Man sättigt ein Gemisch aus Glyoxal, Isobutyraldehyd und Alkohol mit Ammoniakgas, lässt einige Zeit stehen, verdunstet dann im Wasserbade und fraktionnirt den Rückstand (RADZISZEWSKY, *B.* 16, 747). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

3. Glykolin. *Bildung.* Bei der Destillation von 6 Thln. Glycerin mit 1 Thl. NH_4Cl im Ammoniakstrome (ETARD, *J.* 1881, 509, 970). — Pyridinartig riechendes Oel. Siedep.: 155°; spec. Gew. = 1,008 bei 13°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Starke Base. — $C_6H_{10}N_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Jodäthylat $C_6H_{10}N_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus Glykolin und C_2H_5J bei 100° (ETARD). — Citronengelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

5. Glyoxalisoamylin $C_7H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH.N \\ CH.NH \end{matrix} \!\!>\! C.C_4H_9$ (?). *Bildung.* Man leitet Ammoniak in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Isovaleraldehyd und Glyoxal, lässt 24 Stunden lang stehen und verdunstet dann, nach dem Zusatz von gelöschtem Kalk, im Wasserbade. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung im Wasserbade koncentrirt und der Rückstand destillirt (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1291). — Abgeplattete, säbelartig gekrümmte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Siedep.: 273—274°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,7° 1,11 Thle. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol, sehr schwer in Aether.

$C_7H_{12}N_2.HCl$. Krystallisirt schwer aus Alkohol. Zerfliefslich. Schmelzp.: 135—136°. — $(C_7H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Durchsichtige, pomeranzengelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_{12}N_2.HBr$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Sehr zerfliefslich. Schmelzp.: 100°. — Oxalat $(C_7H_{12}N_2)_2.C_2H_2O_4$. Grofse, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 196°.

Dibromglyoxalisoamylin $C_7H_{10}Br_2N_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Thl.) trockenem Brom in eine Lösung von (1 Thl.) Glyoxalisoamylin in wasserfreiem Aether bei 0° (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1292). Hierbei fällt Glyoxalisoamylin-Hydrobromid aus, während Dibromglyoxalisoamylin gelöst bleibt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°.

Tribromglyoxalisoamylin $C_7H_9Br_3N_2$. *Bildung.* Wie bei Dibromglyoxalisoamylin, unter Anwendung von mehr Brom (R., S., *B.* 17, 1293). — Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 216—217°. Löslich in Aether und Wasser. Wird von SO_2 in Dibromglyoxalisoamylin umgewandelt.

Oxalmethylisoamylin. Die Verbindung $C_7H_{11}N_2(CH_3).CH_3J$ entsteht beim Behandeln von Glyoxalisoamylin mit Methyljodid und Holzgeist (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1294). — Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in trimetrischen Säulen, welche bei 169 bis 170° schmelzen.

Oxaläthylisoamylin $C_9H_{16}N_2 = C_7H_{11}N(C_2H_5)$. *Bildung.* Das Hydrobromid dieser Base entsteht aus Glyoxalisoamylin und Aethylbromid (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1294). — Flüssig. Siedep.: 224—225°; spec. Gew. = 0,9291 bei 19,6°.

$(C_9H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe, schiefe Prismen.

Oxalpropylisoamylin $C_{10}H_{18}N_2 = C_7H_{11}N_2(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Glyoxalisoamylin und Propylbromid (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1295). — Flüssig. Siedep.: 239—242°; spec. Gew. = 0,9149 bei 18°. — $(C_{10}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Pomeranzengelbe, mikroskopische Säulen (aus siedendem Wasser).

Die **Verbindung** $C_7H_{11}N_2(C_3H_7).C_3H_7Br$ entsteht, neben dem Salze $C_7H_{11}N_2(C_3H_7).HBr$, bei der Einwirkung von Propylbromid auf Glyoxalisoamylin und unterscheidet sich von jenem Salze durch ihre Unlöslichkeit in Aether (R., S.). — Die Verbindung krystallisirt aus Wasser in trimetrischen Säulen und schmilzt bei 162—163°. Sie löst sich in Wasser und Alkohol.

Oxalisobutylisoamylin $C_{11}H_{20}N_2 = C_7H_{11}N_2(C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Glyoxalisoamylin und Isobutylbromid (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* 17, 1295). — Flüssig. Siedep.: 238—242°; spec. Gew. = 0,9048 bei 16,1°. — $(C_{11}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

Oxalisoamylisoamylin $C_{12}H_{22}N_2 = C_7H_{11}N(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Glyoxalisoamylin und Isoamylbromid (RADZISZEWSKY, SZUL, *B.* 17, 1296). — Flüssig. Siedep.: 261—262°; spec. Gew. = 0,9029 bei 14,9°. Unlöslich in Wasser. Wird von einer wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zu Isoamyloxamid oxydirt. — $(C_{12}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

Chloroxalamylin $C_{12}H_{21}ClN_2 = C_7H_{10}ClN_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Diisoamyloxamid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 316). — Flüssig. Siedep.: 267—270°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. — $(C_{12}H_{21}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

6. Glyoxalisoönanthylin $C_9H_{16}N_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Oenantholammoniak mit einer alkoholischen Glyoxallösung (RADZISZEWSKI, *B.* 16, 748). — Dünne, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol.

E. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Basen $C_nH_{2n-4}N_2$ — Ketine — entstehen bei der Reduktion von Nitrosoketonen $C_nH_{2n-1}(NO)O$ mit Zinn und Salzsäure. $2C_3H_5(NO)O + 6H = C_6H_8N_2 + 4H_2O$. Die

Ketone sind — das Anfangsglied $C_6H_8N_2$ ausgenommen — unzersetzt flüchtig. Es sind zweisäurige Basen, und nur das Dipropylketin $C_{12}H_{20}N_2$ verhält sich wie eine einsäurige Base.

Die Ketine sind isomer mit den Diamidoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und mit den Hydrazinderivaten dieser Kohlenwasserstoffe.

1. Ketin $C_6H_8N_2 = N\langle{}^{C(CH_3).C(CH_3)}_{\dot{C}H \quad \dot{C}H}\rangle N$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Nitrosoaceton in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1060). — Intensiv alkaloïdartig riechendes Oel. Siedet unter Zersetzung bei 170—180°. Sehr unbeständig. — $C_6H_8N_2.2HCl.PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Ketindicarbonsäure $C_8H_8N_2O_4 + 2H_2O = $ N⟨ $CH_3.C.C.CO_2H$ / $CH_3.\dot{C}.C.CO_2H$ ⟩N $+ 2H_2O$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Nitrosoacetessigester in eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür (WLEÜGEL, *B.* 15, 1051). $2C_2H_3O.CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 6H = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 4H_2O$. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt, durch H_2S entzinnt, das mit NaOH genau neutralisirte Filtrat im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit Ligroïn ausgekocht. Der in das Ligroïn übergegangene Ester wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser gefällt und die Flüssigkeit gekocht, wobei sich der Ester löst und beim Erkalten auskrystallisirt. Man stellt aus ihm die Säure dar durch Kochen von 5 Thln. des Esters mit 4 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser und Fällen der Lösung mit HCl. — Stark glänzende, kubische Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 110° das Wasser, wird undurchsichtig und schmilzt unter Gasentwickelung bei 200—201°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kochendem Wasser, Toluol und $CHCl_3$, beinahe unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Erhitzen in (2 Mol.) CO_2 und eine flüssige Base (Ketin $C_6H_8N_2$?). — $Ba.C_8H_6N_2O_4 + 3H_2O$. Glasglänzende Krystalle. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweifser Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Siehe die Säure (WLEÜGEL, *B.* 15, 1054). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 85,5°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 315—317° (kor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether (W.). Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt. Absorbirt 2 Mol. Salzsäuregas; die Verbindung $C_{12}H_{16}N_2O_4.2HCl$ verliert, beim Durchleiten von Luft, alle Salzsäure.

2. Basen $C_8H_{12}N_2$.

1. **Base aus Fuselöl.** *Vorkommen.* Findet sich, neben der **Base** $C_{10}H_{16}N_2$, im Fuselöl aus Rübenmelasse (SCHRÖTTER, *B.* 12, 1431). — Flüssig. Siedep.: 180—230°. — $C_8H_{12}N_2.H_2SO_4$. Krystalle.

2. **Dimethylketin** $C_8H_{12}N_2 = N\langle{}^{C(CH_3).(CH_3)C}_{\dot{C}(CH_3)\ (CH_3)\dot{C}}\rangle N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure (GUTKNECHT, *B.* 13, 116; TREADWELL, *B.* 14, 1469). $2CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + 6H = C_8H_{12}N_2 + 4H_2O$. — Kleine, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 189°. Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat und wird aus der Lösung der Salze, durch Natron, als Hydrat gefällt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von HJ, HNO_2, C_2H_5J und Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert mit Brom ein in orangerothen Blättern krystallisirendes Bromid $C_8H_{12}N_2.Br_2$ (?), das an der Luft allmählich alles Brom verliert. — $C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (G.). Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, das Krystallwasser.

Hydrat $C_8H_{12}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch alles Krystallwasser.

3. **Mannitin.** *Bildung.* Bei der trockenen Destillation eines innigen Gemenges aus (1 Mol.) Mannit und (2 Mol.) NH_4Cl (SCICHILONE, DENARO, *G.* 12, 416). $C_6H_{14}O_6 + 2NH_4Cl = C_6H_8N_2 + 6H_2O + 2HCl$. Man übersättigt das Destillat mit Kali und schüttelt mit Aether aus.

Flüssig. Siedep.: 170°. Mäfsig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

3. Basen $C_9H_{14}N_2$.

1. **Kyanconiin** s. d.

2. **Pyromucdiäthylamidin** $C_9H_{14}N_2O = C_4H_3O.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von 12 Thln. pyroschleimsaurem Aethylamin mit 4 Thln. PCl_5 entsteht ein

phosphorhaltiges Chlorid, das beim Erhitzen in $POCl_3$, HCl, Brenzschleimsäurechlorid und das Amidin $C_9H_{14}N_2O$ zerfällt (WALLACH, *A.* 214, 229). — Flüssig. Siedet gegen 200°. Löslich in $CHCl_3$. — $(C_9H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Blättchen.

4. Basen $C_{10}H_{16}N_2$.

1. **Base im Fuselöl.** *Vorkommen.* Im Fuselöl (s. Base $C_8H_{12}N_2$, S. 930).

2. **Diäthylketin** $N\left<\begin{matrix}C(CH_3).(CH_3).C\\ C(C_2H_5)(C_2H_5).C\end{matrix}\right>N$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylpropylketon mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (TREADWELL, *B.* 14, 1463). — Schwach narkotisch riechendes Oel. Siedep.: 215—217° (kor.). Reagirt alkalisch. Dampfdichte = 5,63 (ber. = 5,68). Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem Hydrat. Wird von CH_3J, C_2H_5J, Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoffsäure mit Phosphor nicht angegriffen. Verbindet sich mit Brom. — Das salzsaure Salz bildet grofse, leicht lösliche Krystalle. — $C_{10}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$. Grofse, morgenrothe Prismen, in Wasser ziemlich löslich. — $C_{10}H_{16}N_2.AgNO_3$. Krystalle, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter Salpetersäure. Verliert beim Kochen mit Wasser alles Diäthylketin (TR., *B.* 14, 2158).

Hydrat $C_{10}H_{16}N_2 + xH_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 42,5°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in grofsen Prismen. Verliert im Exsiccator, über $CaCl_2$, rasch alles Krystallwasser.

Bromid $C_{10}H_{16}N_2.Br_2$. Fällt als intensiv gelber Niederschlag aus beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Diäthylketin mit Bromwasser (T.). — Sehr unbeständig. Geht schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder in Diäthylketin über.

5. Dipropylketin $C_{12}H_{20}N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylbutylketon $CH_3.CO.CH(NO).C_2H_4.CH_3$ mit Zinn und Salzsäure (TREADWELL, *B.* 14, 2160). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 235—240°. Bräunt sich bald an der Luft. Sehr schwer löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{20}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothe Oktaëder, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{20}N_2.AgNO_3 + H_2O$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich sehr leicht in kochendem unter Zersetzung.

6. Diisobutylketin $C_{14}H_{24}N_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosomethylisoamylketon $CH_3.CO.CH(NO).C_4H_9$ mit Zinn und Salzsäure (LANG, *B.* 18, 1365). — Flüssig. Siedep.: 242—244°. Zweisäurige Base. — $C_{14}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

XXIX. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+5}N_3$.

Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$. *Bildung.* Die bei der Einwirkung NH_3 auf $C_2H_4.Br_2$ gebildeten Basen vom Siedep.: 200—250° werden in Platindoppelsalze übergeführt. Zuerst krystallisirt das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, *J.* 1861, 514). — Stark alkalische Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 208°. Mit Wasser und Alkohol mischbar. In Aether fast unlöslich. Die Salze sind leicht löslich in H_2O, schwer in Alkohol. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. — $2[(C_2H_4)_2N_3H_5.3HCl].3PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

Diäthylendiäthyltriamin $C_8H_{21}N_3 = (C_2H_4)_2N_3H_3(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Findet sich in den höher siedenden Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 518). — $C_8H_{21}N_3.3HCl$. Blätter, sehr leicht löslich in H_2O, unlöslich in Alkohol oder Aether. — Das neutrale Hydrojodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus einer mit HJ neutralisirten Lösung der Base krystallisirt $C_8H_{21}N_3.2HJ$. — Das Nitrat bildet grofse rektanguläre Tafeln.

Diäthylentriäthyltriamin $C_{10}H_{25}N_3 = NH(C_2H_5).C_2H_4.N(C_2H_5).C_2H_4.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$, neben $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2$, $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_2$ und $(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 517). — Die beiden Triaminbasen sieden bei 220—250°. Das Platindoppelsalz des Diäthylentriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyltriamins sehr leicht löslich. — $(C_{10}H_{25}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$.

Triäthylentriamin $C_6H_{15}N_3 = C_2H_4\left<\begin{matrix}NH.C_2H_4\\ NH.C_2H_4\end{matrix}\right>NH$. Dem Diäthylentriamin sehr

ähnlich (HOFMANN, *J.* 1861, 514). — Siedep.: 216°. — $(C_6H_{15}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Lange, goldgelbe Nadeln, in H_2O ziemlich löslich. — $C_6H_{15}N_3.3HBr$. — Aus schwach saurer Lösung krystallisirt $C_6H_{15}N_3.2HBr$.

Triäthylentriäthyltriamin $C_{12}H_{27}N_3 = C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N(C_2H_5).C_2H_4\\N(C_2H_5).C_2H_4\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylamin und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 517). — Stark kaustisches Oel. — $(C_{12}H_{27}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$.

Teträthylentriamin $C_8H_{17}N_3 = (C_2H_4)_4N_3H$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *B.* 3, 762). — Bildet drei Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer einbasischen Säure). — Die Hydrobromide sind amorph, in H_2O, Alkohol oder Aether so gut wie unlöslich; ebenso die freie Base.

B. Basen $C_nH_{2n+3}N_3$.

1. Guanidin $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali auf Guanin (STRECKER, *A.* 118, 159). $C_5H_5N_5O + H_2O + O_3 = CH_5N_3 + CO_2 + C_3H_2N_2O_3$ (Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160—170° (FINCKH, *A.* 124, 332). $C_2H_5N_3O_2 = CH_5N_3 + CO_2$. Aus Chlorpikrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *B.* 1, 145). $C(NO_2)Cl_3 + 7NH_3 = CH_5N_3 + 3NH_4Cl + NH_4.NO_2$. Aus Orthokohlensäureäther und wässerigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *A.* 139, 111). $C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_5N_3 + 4C_2H_6O$. Aus $COCl_2$ und Ammoniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58). Beim Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (ERLENMEYER, *A.* 146, 259). $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCl$. Aus Jodcyan und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BANNOW, *B.* 4, 161; vgl. OSSIKOWSKI, *Bl.* 18, 161). Aus Knallquecksilber und NH_3, neben Harnstoff (STEINER, siehe Knallquecksilber). Beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170 bis 200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 2; VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 15). $2NH_4.CNS = CH_5N_3.CNHS + H_2S$. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweifs durch $KMnO_4$ (F. LOSSEN, *A.* 201, 369). — *Darstellung.* Trockenes Rhodanammonium wird in einer Retorte mit Thermometer zwanzig Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisirende Rhodansalz durch Thierkohle und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung stark eingeengt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlensaures Guanidin zurück, das man aus Wasser umkrystallisirt (VOLHARD).

Stark kaustische, krystallinische Masse. Zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfliefslich. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in NH_3 und Harnstoff. $CH_5N_3 + H_2O = NH_3 + CH_4N_2O$ (BAUMANN, *B.* 6, 1376); beim Kochen mit koncentrirten Säuren oder Alkalien treten nur NH_3 und CO_2 auf. Eine koncentrirte heifse Lösung von Guanidincarbonat zerfällt beim Erhitzen mit Phenol in CO_2, NH_3 und Melamin $C_3H_6N_6$. Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Diguanid (siehe Cyanamid). Beim Zusammenschmelzen von Guanincarbonat mit Harnstoff wird Guanidcarbamid (Dicyandiamidin) gebildet. — Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 870. — Guanidin und Acetaldehyd: SCHIFF, *B.* 11, 834.

Salze: STRECKER, *A.* 118, 160; DELITSCH, *J. pr.* [2] 9, 5. — Darstellung von Guanidinsalzen aus Guanidinrhodanid: JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497. — $CH_5N_3.HCl$. Krystallisirt regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. — $CH_5N_3.HCl.2HgCl_2$ (BYK, *J. pr.* [2] 20, 333). — $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$. Tiefgelbe, lange Nadeln; wenig löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, *B.* 1, 146). — $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). — $CH_5N_3.HBr.Br_2$. — $CH_5N_3.HJ.J_2$ (KAMENSKY, *B.* 11, 619 und 1600). — $CH_5N_3.HNO_3$. Grofse Blätter; schmilzt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser (HOFMANN). — $CH_5N_3.AgNO_3$. Nadeln (HOFMANN). — Das Sulfat krystallisirt regulär (BODEWIG, *J.* 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Das Chromat krystallisirt sehr schön (D.). — $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$. Quadratoktaëder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; spec. Gew. = 1,238—1,251 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Molekularbrechungsvermögen = 75,53 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357). — Rhodanid $CH_5N_3.CNSH$. Entsteht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Grofse Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwefel aus Rhodanguanidin gelingt

nicht. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 73 Thle.; bei 15° 134,9 Thle. Salz (ENGEL, *Bl.* 44, 424). Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanmelamidin. — Das Laktat krystallisirt rhombisch (BODEWIG). — Dioxalat $CH_5N_3.C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.).

Chlorguanidin CH_4ClN_3. *Bildung.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Eisessig gelöst und Bleichkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbung eintritt (KAMENSKI, *B.* 11, 1602). — Blassgelbes Krystallpulver. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa 150°. Löslich in Wasser und in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Bromguanidin CH_4BrN_3. *Bildung.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11, 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heifsem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in Ligroïn. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa 110°, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich an der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, so fällt ein schweres, braunrothes Oel nieder, das, von der Flüssigkeit getrennt, zu grofsen, dunkelrothen Prismen $CH_5N_3.HBr.Br_2$ erstarrt.

Nitrosoguanidin $CH_4N_4O = N(NO).C(NH_2)_2$. *Bildung.* Man vertheilt Guanidinnitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt nach 24 Stunden mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496). — Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 200° Ammoniak. Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. — Verhalten zu Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 871.

$CH_4N_4O.HNO_3$. Blättchen. — Nitrosoguanidin verbindet sich auch mit HCl, wird aber von Schwefelsäure zersetzt.

Verbindung CH_3N_3O. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosoguanidin mit Wasser und (durch Wasserstoff reducirtem) Eisenpulver auf 40°. Hierbei tritt zunächst Purpurfärbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet, indem gleichzeitig NH_3 auftritt (JOUSSELIN, *Bl.* 34, 497). $CH_4N_4O + H_2 = CH_3N_3O + NH_3$. — Gelbe mikroskopische Krystalle. Sehr unbeständig. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, momentan bei 100°.

Methylguanidin (Methyluramin) $C_2H_7N_3 = NH:C(NH_2).NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit HgO oder mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). Aus Kreatinin und $KMnO_4$ (NEUBAUER, *A.* 119, 46). Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung bei 100° (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). Aus Methylcyanamid, NH_4Cl und Alkohol (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin und Cyanamid in alkoholischer Lösung auf 60—70°. Aus der filtrirten Lösung wird durch $PtCl_4$ Methylamin entfernt, die Lösung über H_2SO_4 verdunstet und aus dem Rückstande, durch starken Alkohol, Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333).

Stark alkalische, zerfliefsliche Krystallmasse. Entwickelt, beim Erhitzen mit Kali, NH_3 und Methylamin. — $(C_2H_7N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 351). 100 Thle. Wasser von 18—19° lösen 14,3 Thle. Salz (TATARINOW). — $C_2H_7N_3.HCl.AuCl_3$. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER). Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. Sehr zersetzbar (TATARINOW). — Oxalat $(C_2H_7N_3)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Dimethylguanidin $C_3H_9N_3 = NH:C(NH_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei 105—110° (TATARINOW, *J.* 1879, 401; ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). — $C_3H_9N_3.HCl.AuCl_3$. Trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). — $(C_3H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich.

Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3 = N(C_2H_5):C(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer, mit Aethylamin versetzten, alkoholischen Lösung von Diäthylthiocarbamid mit HgO (HOFMANN, *B.* 2, 601). $CS(NH.C_2H_5)_2 + NH_2.C_2H_5 + HgO = CH_2(C_2H_5)_3N_3 + HgS + H_2O$. Dieselbe Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäureäthyläther mit Natriumalkoholat (HOFMANN, *J.* 1861, 516). $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH = C_7H_{17}N_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O$. Entsteht auch aus Chlorpikrin und Aethylamin (?).

Stark alkalische Flüssigkeit; zieht CO_2 an. — $(C_7H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallplatten; leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Das Triäthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Aethylamin. $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + H_2O = CO(NH.C_2H_5)_2 + C_2H_5.NH_2$.

Diguanid $C_2H_7N_5$. Siehe Cyanamid.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Rhodanguanidin mit Bleioxyd oder besser mit fein vertheiltem Blei (erhalten durch Glühen von PbO im Wasserstoffstrome) (BYK, *J. pr.* [2] 20, 340). $6(CH_5N_3.CNSH) + 5Pb + O = C_7H_{15}N_{13}O + 4PbS + Pb(CNS)_2 + 3CNH + 6NH_3$. — *Darstellung.* Man trägt fein vertheiltes Blei

in geschmolzenes Rhodanguanidin ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt vom Rhodanblei ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um.

Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr wenig in Alkohol. Zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen. Giebt, beim Behandeln mit Chamäleonlösung, HCN und Melamin. $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während, beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure, Blausäure und Ammelin $C_3H_5N_5O$ auftreten. Mit $AgNO_3$ giebt Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilber $C_3H_5N_5O.Ag(OH)$, während Ammelinnitrat gelöst bleibt.

Oxyguanidin CH_5N_3O. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132). $CN.NH_2 + NH_3O.HCl = CH_5N_3O.HCl$. — $(CH_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Prismen, sehr zersetzbar. Stöfst an feuchter Luft NO_2 aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

2. **Tetrylintriamin** $C_4H_{11}N_3$. *Bildung.* Aus Cyanoform mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu sieden.

$(C_4H_{11}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$. Kleine Krystalle.

3. **Triäthylentriamin** $C_6H_{15}N_3$ s. S. 931.

C. Basen $C_nH_{2n+1}N_3$.

1. **Teträthylentriamin** $C_8H_{17}N_3$ s. S. 932.

2. **Base** $C_{10}H_{21}N_3 = N\left\langle\begin{matrix} C.N(C_2H_5)_2 \\ \dot{C}H.N(C_2H_5)_2 \end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Formamidoäther mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin. Es scheidet sich zunächst salzsaures Diäthylamin ab, und in der alkoholischen Lösung bleibt das ölige Hydrochlorid der Base $C_{10}H_{21}N_3$ (PINNER, *B.* 16, 1650). Das Salz entsteht offenbar aus vorher gebildetem, salzsaurem α-Diäthylformamidin (PINNER, *B.* 17, 180). $CH(NH)O.C_2H_5.HCl + NH(C_2H_5)_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2.HCl + C_2H_6O$ und $2CH(NH).N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{21}N_3 + NH_3$. — $(C_{10}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spiefsige, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

D. Base $C_nH_{2n-1}N_3$.

Succinimidin $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(NH) \\ \dot{C}H_2.C(NH) \end{matrix}\!\!>NH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von salzsaurem Succinamidin in Wasser (PINNER, *B.* 16, 362, 1657). $NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH.2HCl = NH_4Cl + C_4H_7N_3.HCl$. — Beim Stehen von salzsaurem Succinimidin mit Acetessigsäure-Aethylester entstehen Krystalle $C_8H_{11}N_3O_2$ (PINNER, *B.* 18, 2848).

$Ag.C_4H_6N_3$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des salzsauren Salzes mit ammoniakalischer Silberlösung. In Wasser leichter löslich als in verdünntem Ammoniak. — Das salzsaure Salz $C_4H_7N_3.HCl$ krystallisirt aus Wasser in langen, glänzenden Blättern. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Liefert mit $PtCl_4$ sofort Platinsalmiak, unter Abscheidung von Bernsteinsäure.

Dimethylsuccinimidin $C_6H_{11}N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(N.CH_3) \\ \dot{C}H_2.C(N.CH_3) \end{matrix}\!\!>NH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 14tägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäthyläther mit einer alkoholischen Methylaminlösung (PINNER, *B.* 16, 1658). $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH.2HCl + 2NH_2(CH_3) = C_6H_{11}N_3.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_6O$.

$C_6H_{11}N_3.HCl$. Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 247—248° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

E. Basen $C_nH_{2n-3}N_3$.

Die Basen $C_nH_{2n-3}N_3$ sind isomer mit den Triamidoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

1. Kyanmethin $C_6H_9N_3$ siehe Säurenitrile.

2. Basen $C_8H_{13}N_3$.

1. **Base** $C_2H_5.C\begin{matrix}\diagup N.C(C_2H_5)\diagdown \\ \diagdown N:C(C_2H_5)\diagup\end{matrix}N(?)$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Propionamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 16, 1660). $2C_2H_5.C(NH).NH_2.HCl + (C_2H_3O)_2O = C_8H_{13}N_3.2HCl + NH_2(C_2H_3O) + 2H_2O$. — Die freie Base krystallisirt aus Wasser in glasglänzenden Prismen. Schmelzp.: 204°. Sublimirt, schon vor dem Schmelzen, in Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_8H_{13}N_3.2HCl.PtCl_4 + 3H_2O$. Grofse, rothe, schiefrhombische Tafeln. Leicht löslich.

2. **Kyanmethäthin** siehe Nitrile.

3. Kyanäthin $C_9H_{15}N_3$ siehe Nitrile.

4. Imidoisovaleronitril $C_{10}H_{17}N_3$ siehe S. 773.

XXX. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+6}N_4$.

Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und Aethylendiamin oder — weniger rein — aus $C_2H_4.Br_2$ und alkoholischem NH_3 (HOFMANN, *J.* 1861, 519). Das Gemenge der Basen wird mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Rückstande wird das Tetramin durch successive Fällung mit $PtCl_4$ abgeschieden. — Stark alkalischer Syrup. — $C_6H_{18}N_4.4HCl.2PtCl_4$. Blafsgelbes, amorphes Pulver; in Wasser fast unlöslich.

Triäthylenoktäthyltetramin. *Bildung.* Das Bromid $C_{22}H_{54}N_4Br_4 = (C_2H_4)_3N_4H_2(C_2H_5)_8.Br_4$ entsteht, neben $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.2HBr$, aus $C_2H_4.Br_2$ und Diäthylamin bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 520). — Aus dem Bromid wird, durch Ag_2O, die nicht flüchtige, freie Base erhalten. — $C_{22}H_{54}N_4Cl_4.2PtCl_4$. Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. — $C_{22}H_{54}N_4J_4$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Behandelt man die freie Base mit C_2H_5J, so resultirt

Triäthylennonäthyltetrammoniumjodid $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_9H.J_4$.

Pentäthylenteträthyltetrammoniumbromid $C_{18}H_{42}N_4Br_4 = (C_2H_4)_5N_4H_2(C_2H_5)_4.Br_4$ entsteht, neben anderen Basen, aus Aethylenbromid und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ist eine stark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und sind äufserst löslich.

$C_{18}H_{42}N_4Cl_4.2PtCl_4$. Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit Aethyljodid: $(C_2H_4)_5.N_4H(C_2H_5)_5J_4$ und $(C_2H_4)_5.N_4(C_2H_5)_6.J_4$.

Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid $C_{20}H_{44}N_4Br_4 = (C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$. Bildet sich bisweilen aus Aethylenbromid und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus $(C_2H_4).N_2H_2(C_2H_5)_2$ oder $(C_2H_4)_2N_2(C_2H_5)_2$ und $C_2H_4.Br_2$ (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

B. Basen $C_nH_{2n+4}N_4$.

Basen $C_4H_{12}N_4$. 1. **Tetramethylentetramin. Teträthylderivat** $C_{12}H_{28}N_4 = CH_2\begin{matrix}\diagup N(C_2H_5).CH_2.N(C_2H_5)\diagdown \\ \diagdown N(C_2H_5).CH_2.N(C_2H_5)\diagup\end{matrix}CH_2$. *Bildung.* Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, *B.* 7, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. — $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4.2HCl.PtCl_4$. In H_2O schwer löslich.

2. **Tetramethyltetrazon** (RENOUF, *B.* 13, 2173).

C. Basen $C_nH_{2n+2}N_4$.

1. Oxamidin $C_2H_6N_4 = NH:C(NH_2).C(NH_2):NH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Oximidoäther mit einer Lösung von

NH_3 in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 1656). $NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH.2HCl + 3NH_3 = C_2H_6N.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_6O$.

$C_2H_6N_4.HCl + H_2O$. Große Blätter. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Sehr leicht zersetzbar, namentlich in Lösungen.

2. **Succinamidin** $C_4H_{10}N_4 = NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 362). $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5).NH.2HCl + 2NH_3 = C_4H_{10}N_4.2HCl + 2C_2H_5.OH$.

Das salzsaure Salz $C_4H_{10}N_4.2HCl$ bildet mikroskopische Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, dabei in NH_4Cl und salzsaures Succinimidin $C_4H_7N_3.HCl$ zerfallend.

D. Base $C_nH_{2n}N_4$.

Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ siehe S. 746.

E. Basen $C_nH_{2n-6}N_4$.

1. **Glykosin** $C_6H_6N_4$. *Bildung.* Aus Glyoxal und NH_3 (DEBUS, *A.* 107, 199). $3C_2H_2O_2 + 4NH_3 = C_6H_6N_4 + 6H_2O$. Das ausgefällte Glykosin wird in HCl gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und mit NH_3 gefällt (s. Glyoxalin S. 924). Entsteht auch bei 3—4tägigem Stehen von Trichlormilchsäure mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak (PINNER, *B.* 17, 2000). Man verdampft das Produkt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und kocht ihn dann mit verdünnter Oxalsäurelösung. Das gebildete Oxalat wird durch NH_3 zerlegt. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Löst sich leicht in Säuren und auch in kochender Natronlauge.

Das salzsaure Salz bildet große Krystalle. — $C_6H_6N_4.2HCl.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser (DEBUS). — $C_6H_6N_4.AgNO_3$ (WYSS, *B.* 10, 1375). — Oxalat $C_6H_6N_4.2C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER).

2. **Hydrokyanconiin** $C_{18}H_{30}N_4$ siehe Nitrile.

XXXI. Basen mit fünf Atomen Stickstoff.

A. Basen $C_nH_{2n+3}N_5$.

Diguanid (Guanylguanidin) $C_2H_7N_5 = NH:C(NH_2).NH.C.(NH_2):NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodicyandiamidin, bei der Einwirkung von $CSCl_2$ oder PCl_5 auf Thioharnstoff (RATHKE, *B.* 11, 967). Beim Digeriren von Cyanamid mit Guanidinsalzen (RATHKE, *B.* 12, 777). $CN.NH_2 + CH_5N_3 = C_2H_7N_5$. Das Kupfersalz entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung (HERTH, *M.* 1, 88). $C_2H_4N_4 + NH_3 = C_2H_7N_5$. — *Darstellung.* Man sättigt wässeriges Ammoniak (von 19%) mit $Cu(OH)_2$ und dann mit Dicyandiamid und erhitzt die Lösung 8—10 Stunden lang auf 105—110°. Beim Erkalten scheidet sich die Kupferverbindung rein aus (HERTH). Das Kupfersalz zerlegt man, in schwefelsaurer Lösung, mit H_2S. Die freie Base wird aus dem Sulfat, mit Baryt, erhalten (RATHKE, *B.* 12, 777). — Die freie Base und ihr kohlensaures Salz sind amorph und reagiren stark alkalisch. Zweisäurige Base. Treibt NH_3 aus. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,47) nach der Gleichung: $C_2H_7N_5 + 4H_2O = 2CO_2 + 5NH_3$ (EMICH, *M.* 4, 412). Ein Atom Wasserstoff im Diguanid kann durch Kupfer vertreten werden; das Kupferdiguanid verhält sich wie eine einsäurige Base. Diguanid steht in naher Beziehung zum Dicyandiamidin und zum Biuret; die Formeln:

$NH_2.CO$	$NH_2.C:NH$	$NH_2.C:NH$
NH	NH	NH
$NH_2.CO$	$NH_2.CO$	$NH_2.C:NH$
Biuret	Dicyandiamidin	Diguanid

leiten sich von einander ab durch den successiven Austausch von O gegen NH. Allen drei Körpern gemeinsam ist die Fähigkeit, mit Kupfervitriol und Natron rothe Verbindungen zu liefern.

Salze: RATHKE. — Diguanidkupfer $(C_2H_6N_5)_2Cu + 2H_2O$. Ziegelrothe, quadratische Blättchen, kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser mit tief amaranthrother Farbe. Löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Reagirt stark alkalisch. Die Salze reagiren neutral; sie sind in kaltem Wasser so gut wie unlöslich (namentlich das Sulfat); sie krystallisiren aus heifsem Wasser in rosenrothen Nadeln. Man erhält dieselben durch Kochen von Diguanidsalzen mit Kupferoxyd oder durch Versetzen von Diguanidsalzen mit Kupfersalzen und NH_3. Die Säure kann den Diguanidkupfersalzen nicht durch NH_3, sondern nur durch Natron oder Baryt entzogen werden. — Das salzsaure Diguanid krystallisirt in Nadeln. Es löst sich sehr leicht in Wasser. — $C_2H_7N_5.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $C_2H_7N_5.H_2SO_4 + H_2O$. Rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. Reagirt sauer. — $(C_2H_7N_5)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Grofse Krystalle. Reagirt neutral. Sehr leicht löslich in Wasser (EMICH, *M.* 4, 410). — $[(C_2H_6N_5)_2Cu]_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Kleine karminrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, nicht leicht löslich in verdünnten Säuren. Aus der Lösung in verdünnter Schwefelsäure krystallisirt Diguanidsulfat $C_2H_7N_5.H_2SO_4$ (HERTH).

Methyldiguanid $C_3H_9N_5 = C_2H_6N_5(CH_3)$. *Bildung.* Das Kupfersalz entsteht beim Erwärmen von Dicyandiamid mit einer Lösung von $Cu(OH)_2$ in Methylamin (REIBENSCHUH, *M.* 4, 388). Die freie Base wird aus dem Sulfat, durch Baryt, abgeschieden. — Zäher Syrup. Reagirt stark alkalisch; zieht CO_2 an.

$(C_3H_9N_5)_2.H_2SO_4$. Wird durch Zerlegen des Kupfersulfatsalzes mit H_2S dargestellt. Kurze Prismen, leicht löslich in Wasser. — $C_3H_9N_5.H_2SO_4$ (über H_2SO_4 getrocknet). Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit H_2SO_4 bereitet. Seideglänzende, strahlige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu(C_3H_8N_5)_2 + 3^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung des Kupfersulfatsalzes in möglichst wenig verdünnter H_2SO_4 mit heifser Natronlauge bis zum Verschwinden des Niederschlags. — Tiefrosenrothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_3H_8N_5)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Man versetzt Dicyandiamid mit der theoretischen Menge $CuSO_4$, giebt überschüssige, wässerige Methylaminlösung (von 20%) hinzu und erhitzt, im Rohr, einige Stunden auf 100—110°. Pfirsichblüthrothe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aethyldiguanid $C_4H_{11}N_5 = C_2H_6N_5(C_2H_5)$. *Bildung.* Das Kupfersulfatsalz entsteht aus Dicyandiamid, $CuSO_4$ und Aethylamin (EMICH, M. 4, 396).

Das freie Aethyldiguanid, aus dem Sulfat durch Baryt abgeschieden, ist eine äufserst zerfliefsliche, krystallinische Masse. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Aethylamin. — $(C_4H_{10}N_5)_2.Ni$ (bei 105°). Feinkörnige Krystalle, erhalten durch Kochen einer Aethylguanidlösung mit $Ni(OH)_2$. — $(C_4H_{10}N_5)_2Cu$. *Darstellung.* Wie die entsprechende Methyldiguanidverbindung. — Granat- bis karminrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch und giebt mit K_2SO_4 einen Niederschlag der Kupfersulfatverbindung. — $C_4H_{11}N_5.HCl$. Sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_4H_{11}N_5.2HCl$. Gleicht dem Monohydrochloride. — $(C_4H_{11}N_5)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Kleine, trimetrische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 180°. — $C_4H_{11}N_5.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Glasglänzende Krystalle. 100 Thle. kalten Wassers lösen 4,0 Thle. des krystallisirten Salzes. — $Ni(C_4H_{10}N_5)_2.H_2SO_4$ (bei 115°). *Darstellung.* Aus Aethyldiguanid, $NiSO_4$ und etwas sehr verdünnter H_2SO_4. — Gelber, körniger Niederschlag. — $Cu(C_4H_{10}N_5)_2.H_2SO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Man löst erst 7 Thle. krystallisirten Kupfervitriols und dann 5 Thle. Dicyandiamid in 40 Thln. Aethylaminlösung (von 20%) und erhitzt die Lösung, im Rohr, einige Stunden lang auf 100° (EMICH). — Krystallisirt aus heifsen Lösungen in wasserfreien, karminrothen, starkglänzenden Krystallkörnern und aus kalten Lösungen mit $1H_2O$ in rosenrothen, mikroskopischen Nadeln. 1 Thl. löst sich 4670 Thln. kalten Wassers. — Pikrat $C_4H_{11}N_5.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grofse, schellackbraune, platte Spiefse. Nicht schwer löslich in kaltem Wasser. — Dipikrat $C_4H_{11}N_5.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, citronengelbe, seideglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Isobutyldiguanid $C_6H_{15}N_5 = C_2H_6N_5(C_4H_9)$. *Bildung.* Das Kupfersulfatsalz entsteht aus Dicyandiamid, $CuSO_4$ und Isobutylamin (SMOLKA, *M.* 4, 829). — Dicker Syrup. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Treibt NH_3 aus den Salzen aus; zieht begierig CO_2 an. Verhält sich gegen ein Gemisch von $CHCl_3$ und alkoholischem Natron wie eine primäre Base. — $Cu(C_6H_{14}N_5)_2$ (über $CaCl_2$ getrocknet). Rosenrothe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung reagirt alkalisch, zieht CO_2 an und treibt, beim Kochen, NH_3 aus NH_4Cl aus.

$C_6H_{15}N_5.HCl$. Lange, dünne, glashelle Prismen. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 40 Thle. Schmelzp.: 216°. — $C_6H_{15}N_5.2HCl$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. — $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HCl + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem entsprechenden Sulfat mit $BaCl_2$. — Blassrosenrothe, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 2,65 Thle. Die wässerige Lösung ist tiefviolett gefärbt. Unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{15}N_5.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. — $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.2HNO_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Rosenrothe Krusten. 100 Thle. Wasser von 26,5° lösen 1,37 Thle. — $(C_6H_{15}N_5)_2.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende, durchsichtige Säulen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 26,3 Thle. wasserhaltiges Salz. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird durch Alkohol gefällt. — $C_6H_{15}N_5.H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Grofse, durchsichtige Tafeln. In Wasser viel leichter löslich als das neutrale Sulfat. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Alkohol gefällt. — $(C_6H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4$. *Darstellung.* Man erhitzt Dicyandiamid mit einer Lösung von $CuSO_4$ in Isobutylamin fünf Stunden lang, im Rohr, auf 100°. — Scheidet sich oberhalb 60° in karminrothen, wasserfreien Körnern ab; bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es mit $1H_2O$ in rosenrothen Körnern und aus verdünnten Lösungen bei 0° mit $3H_2O$ in hellrosenrothen Körnern. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,26 Thle. des wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $(C_6H_{15}N_5)_2.H_2CrO_4$. Gelbe, durchsichtige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $(C_6H_{15}N_5)_2.C_2H_2O_4$. Vierseitige, durchsichtige Täfelchen.

B. Basen $C_nH_{2n-1}N_5$.

Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins auf 220—230° tritt eine Zersetzung ein nach der Gleichung: $3CH_5N_3 + C_nH_{2n}O_2 = CO_2 + 4NH_3 + C_2H_3N_5(C_nH_{2n})$ oder $3CH_5N_3.C_nH_{2n}O_2 = C_2H_3N_5(C_nH_{2n}) + CO_2 + 2NH_3 + 2(C_nH_{2n}O_2.NH_3)$ (NENCKI). Es entstehen Guanamine, krystallisirte, einsäurige Basen, wenig löslich in kaltem Wasser, die beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Guanide $C_nH_{2n-2}N_4O (= C_nH_{2n-1}N_5 + H_2O - NH_3)$ und beim Erwärmen mit koncentrirter H_2SO_4 auf 150° in Ammoniak und Guanamide $C_nH_{2n-3}N_3O_2$ zerfallen. $(C_nH_{2n-1}N_5 + 2H_2O = 2NH_3 + C_nH_{2n-3}N_3O_2.)$ Die Guanamide geben, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Cyanursäure. Chlor wirkt auf die Guanamine substituirend ein.

WEITH (*B.* 9, 458) betrachtet die Guanamine als Analoge der Amidine, und ihre Bildung (z. B. jene des Acetoguanamins) nach den Gleichungen verlaufend:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}O + H_2|N.C\langle^{NH}_{NH_2} \\ \dot{O}H + H|HN.C\langle^{NH}_{NH_2} \end{array} = 2H_2O + \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}:N.C\langle^{NH}_{NH_2} \\ NH.C\langle^{NH}_{NH_2} \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3\quad N.C\langle^{NH}_{NH_2} \\ \dot{C} \\ NH.C\langle^{NH}_{NH}\,|H \end{array} = NH_3 + CH_3.C\langle^{N\,.\,C\langle^{NH}_{NH}}_{NH.C\langle_{NH}}$$

2 Mol. Wasser in Gleichung I wirken, im Momente des Freiwerdens, auf 1 Mol. Guanidin: $CH_5N_3 + 2H_2O = CO_2 + 3NH_3$.

CLAUS (*B.* 9, 722) giebt diesen Körpern andere Formeln. Es sind:

	Acetoguanamin	Acetoguanid	Acetoguanamid
(nach WEITH)	$CH_3.C\langle^{N\,.\,C\langle^{NH}_{NH}}_{NH.C\langle_{NH}}$	$CH_3.C\langle^{N.C\langle^{NH}_{NH}}_{NH\,.\,CO}$	$CH_3.C\langle^{N.CO}_{NH.CO}\rangle NH$
(nach CLAUS)	$CH_3.C\langle^{N.C\langle^{NH_2}_{N}}_{N:C\langle_{NH_2}}$	$CH_3.C\langle^{N.C\langle^{OH}_{N}}_{N:C\langle_{NH_2}}$	$CH_3.C\langle^{N.C\langle^{OH}_{N}}_{N:C\langle_{OH}}$

1. Formoguanamin $C_3H_5N_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ameisensaurem Guanidin auf 200° (NENCKI, *B.* 7, 1584). $3(CH_5N_3.CH_2O_2) = C_3H_5N_5 + 4NH_3 + CO_2 + 2CO + 2H_2O$.

Man versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers, filtrirt die freie Base ab (in Lösung bleibt ameisensaures Guanidin), löst sie in möglichst wenig heifsem Wasser und fällt mit koncentrirter Oxalsäurelösung. Das oxalsaure Salz wird mit NaOH zerlegt. — Rhombische Nadeln. Reagirt schwach alkalisch. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol. Schmilzt über 350° und sublimirt unter theilweiser Verkohlung.

$C_3H_5N_5.HCl$. Rhombische Blättchen, leichter löslich als das Nitrat. — $(C_3H_5N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Säulen. — $C_3H_5N_5.HNO_3$. Rhombische Nadeln oder Prismen. — Oxalat (charakteristisch) $C_3H_5N_5.C_2H_2O_4$. Körnig-krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem.

2. Acetoguanamin $C_4H_7N_5$. *Bildung.* Trocknes essigsaures Guanidin wird $^1/_4$ Stunde lang auf 230° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit wenig heifsem Wasser aus. Beim Erkalten scheidet sich essigsaures Acetoguanamin gallertartig aus. Es wird mit Natronlauge zerlegt (NENCKI, *B.* 7, 776). — Blätter des rhombischen Systems. Schmelzp.: 265°. (*B.* 7, 1585). Sublimirt zum Theil unverändert. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Löst sich gut in Alkohol. Reagirt sehr schwach alkalisch.

$C_4H_7N_5.HCl + 2H_2O$. Klinorhombische Tafeln oder Prismen. — $(C_4H_7N_5.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; in Wasser leicht löslich. — $C_4H_7N_5.HNO_3$. Dicke, klinorhombische Prismen. In Wasser leicht löslich. — $(C_4H_7N_5)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen; in Wasser sehr leicht löslich. — $(C_4H_7N_5)_2.AgNO_3$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen rhombischen Tafeln.

Dichloracetoguanamin $C_4H_5Cl_2N_5$. *Bildung.* Chlorgas wird in, mit Wasser angerührtes, Acetoguanamin geleitet (NENCKI, *B.* 9, 237). — Körniger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure (oder HBr, HNO_3) entweicht Chlor, und aus der Lösung wird, durch Alkalien, ein isomeres

Dichloracetoguanamin von basischen Eigenschaften gefällt. — Krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in rhombischen Nadeln. Leicht löslich in Mineralsäuren, krystallisirt aber aus diesen Lösungen unverändert aus.

$(C_4H_5Cl_2N_5.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_5Cl_2N_5.AgNO_3$.

Acetoguanid $C_4H_6N_4O$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von 1 Thl. Acetoguanamin mit 2 Thln. KHO und 4 Thln. H_2O entsteht das Kalisalz des Acetoguanids, das man durch Essigsäure zerlegt (NENCKI, *B.* 9, 233). — Krystallinischer Niederschlag. In Wasser, Alkohol, verdünnter Essigsäure und NH_3 fast unlöslich, leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

$C_4H_6N_4O.NaHO + H_2O$. — $C_4H_6N_4O.KHO + {}^3/_4H_2O$. — $C_4H_6N_4O.HCl$. Rhombische Nadeln. — $C_4H_6N_4O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Acetoguanamid $C_4H_5N_3O_2$. *Bildung.* 1 Thl. Acetoguanamin wird mit 2 Thln. koncentrirter H_2SO_4 auf 150° erwärmt. Man fällt die erkaltete Lösung mit absolutem Alkohol, löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Bleizucker. Das Filtrat wird durch H_2S entbleit (NENCKI, *B.* 9, 234). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, rhombischen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, wenig löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit 5—6 Thln. HNO_3 (spec. Gew. = 1,3) wird Cyanursäure gebildet. — $C_4H_5N_3O_2.HCl$. Nadeln. — $(C_4H_5N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Drusen aus koncentrischen Nadeln.

Dichloracetoguanamidin $C_4H_5Cl_2N_3O_3 = CHCl_2.C(OH)\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$ (WEITH). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Acetoguanamidlösung (NENCKI, *B.* 9, 236). — Krystalle. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in heifsem. Löst sich unzersetzt in kalter, verdünnter Natronlauge. Zerfällt, beim Kochen mit Natron, und auch schon mit Wasser, unter Abscheidung von Cyanursäure. Zersetzt sich bei 140° vollständig.

Tribromacetoguanamidin $C_4H_4Br_3N_3O_3$. *Bildung.* Aus Brom und wässeriger Acetoguanamidlösung (NENCKI, *B.* 9, 236). — Mikroskopische Krystalle, völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, rasch in Bromoform und Cyanursäure.

3. Propylenguanamin $C_6H_{11}N_5$. 1. Normal-Propylenguanamin. *Bildung.* Beim Erhitzen von buttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* 9, 229). — Rechtwinklige Tafeln. Löslich in 53,7 Thln. Wasser bei 14,5° und in 7 Thln. siedendem Wasser. Wird, aus der wässerigen Lösung, durch NaHO, aber nicht durch NH_3 gefällt. In warmem Alkohol leicht löslich. Verflüchtigt sich gröfstentheils bei 230°, ohne zu schmelzen.

$C_6H_{11}N_5.HCl + 1^1/_2H_2O$. Rhombische Säulen und Blättchen. — $C_6H_{11}N_5.AgNO_3$.

2. Isopropylenguanamin. *Bildung.* Durch einstündiges Erwärmen von isobuttersaurem Guanidin auf 230° (NENCKI, *B.* 9, 231). — Spitze Rhomboëder. Löslich in 176,7 Thln. Wasser bei 18°, und in 48,6 Thln. siedendem Wasser. Löslich in 18 Thln. Alkohol (90%) bei 17°. Wird aus den Lösungen auch durch NH_3 gefällt.

$C_6H_{11}N_5.HNO_3$. Nadeln. — $C_6H_{11}N_5.AgNO_3$. Prismatische Krystalle.

4. **Butylenguanamin** $C_7H_{13}N_5$. *Bildung.* Bei 1½—2stündigem Erhitzen von isovaleriansaurem Guanidin auf 220—230° (BANDROWSKI, *B.* 9, 240). — Glänzende Nadeln des rhombischen Systems. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.: 172—173°.

$C_7H_{13}N_5.HCl$. Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{13}N_5.AgNO_3$. Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $(C_7H_{13}N_5)_2.H_2SO_4$. Kleine Blättchen.

Butylenguanamid $C_7H_{11}N_3O_2$. *Bildung.* Aus Butylenguanamin und koncentrirter H_2SO_4 (BANDROWSKI, *B.* 9, 242). — Wird von HNO_3 zu Cyanursäure oxydirt.

5. **Amylenguanamin** $C_8H_{15}N_5$. *Bildung.* Aus capronsaurem Guanidin bei 220—230° (BANDROWSKI, *B.* 9, 243). — Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 177—178°. — $C_8H_{15}N_5.HCl$. Perlmutterglänzende Säulen.

C. Base $C_nH_{n-3}N_5$.

Base $C_{18}H_{33}N_5$ siehe Isovaleraldehyd S. 776.

D. Base $C_nH_{2n-5}N_5$.

Adenin $C_5H_5N_5 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Pankreas und der Milz des Rindes; in der Prefshefe (KOSSEL, *B.* 18, 79, 1928). In den Theeblättern (K.). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Hefen-Nucleïn mit verdünnter H_2SO_4 (K., *B.* 18, 1929). — Lange Nadeln (aus Ammoniak). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Natronlauge, kaum löslich in Soda. Reagirt neutral. Liefert mit salpetriger Säure Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$. — $Ag_2.C_5H_3N_5$. Unlöslich in NH_3. — $(C_5H_5N_5)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

XXXII. Base mit sechs Atomen Stickstoff.

Melamin $C_3H_6N_6$ siehe Cyanamid.

XXXIII. Amidoalkohole.

Beim Behandeln von monohalogensubstituirten Alkoholen mit Ammoniak oder Alkoholbasen resultiren Amidoalkohole: $CH_2Cl.CH_2.OH + NH(CH_3)_2 = HCl.N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.OH$. Benutzt man eine tertiäre Base, so entsteht das Chlorid des Amidoalkohols:

$$CH_2Cl.CH_2.OH + N(CH_3)_3 = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH.$$

Mit Ammoniak können mehrere Amidoalkohole entstehen (ähnlich wie bei der Einwirkung von NH_2 auf Chloride $C_nH_{2n+1}Cl$ u. s. w.).

$$CH_2Cl.CH_2.OH + NH_3 = HCl.NH_2.CH_2.CH_2.OH.$$
$$2CH_2Cl.CH_2.OH + NH_3 = HCl.NH(CH_2.CH_2.OH)_2 + HCl.$$

Amidoalkohole entstehen ferner durch direkte Addition von NH_3 oder Alkoholbasen an Alkylenoxyde $C_nH_{2n}.O$.

$$\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>\!O + N(CH_3)_3 + H_2O = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH.$$

Auch hier können mit NH_3 mehrere Verbindungen entstehen:

$$NH_3 + C_2H_4.O = NH_2.CH_2.CH_2.OH$$
$$NH_3 + 2C_2H_4.O = NH(CH_2.CH_2.OH)_2 \text{ u. s. w.}$$

Durch Behandeln von halogensubstituirten Alkoholbasen mit Silberoxyd resultiren Amidoalkohole.

Endlich entstehen diese Körper auch durch Addition von Wasser an ungesättigte Alkoholbasen $C_nH_{2n-1}.NH_2$. Es gelingt dies, ganz wie die Bildung von Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, durch 2—3tägiges Erwärmen jener Basen mit (3 Thln.) Vitriolöl auf 130—140° und darauffolgendes Destilliren mit viel Wasser.

$$CH_2:CH.CH_2.NH.C_2H_5 + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2.NH.C_2H_5.$$

Die Amidoalkohole verbinden sich natürlich leicht mit Säuren, weil sie das basische Amid (NH_2) enthalten. Um den Wasserstoff im Hydroxyl durch Säureradikale zu vertreten, behandelt man die Amidoalkohole mit Säurechloriden.

$$NH_2.CH_2.CH_2.OH + C_2H_3O.Cl = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O + HCl.$$

Mit HJ liefern die Amidoalkohole Jodide jodirter Basen.

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH + 2HJ = J.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2J + 2H_2O.$$

Die primären Amidoalkohole gehen bei der Oxydation in die entsprechende Säure über.

$$OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH + O_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

In allen im Folgenden beschriebenen Amidoalkoholen befindet sich die Amidogruppe nicht an dem hydroxylhaltigen Kohlenstoffatome. Verbindungen dieser Art sind bekannt; es sind dies die Additionsprodukte von Ammoniak an Aldehyde. Dieselben sind bei den Aldehyden beschrieben. $CH_3.CHO + NH_3 = CH_3.CH(NH_2).OH$.

A. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

1. Trimethylmethoxyliumhydrat $C_4H_{13}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch anhaltendes Kochen von $CH_2J.N(CH_3)_3J$ mit überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — $[OH.CH_2.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Grofse Oktaëder.

2. Derivate des Aethylalkohols C_2H_6O.

β-**Amidoäthylalkohol** (Aethoxylamin) $C_2H_7NO = NH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Glykolchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ entstehen NH_4Cl, $C_2H_5O.NH_2$ und $(C_2H_5O)_2.NH$ (WÜRTZ, *A.* 121, 228). Bleibt Aethylenoxyd mit konc. NH_3 einige Zeit stehen, so bilden sich dieselben zwei Basen und noch die tertiäre $(C_2H_5O)_3N$. Man dampft in diesem Falle das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit HCl und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt man mit $PtCl_4$ und wenig Aether zunächst das Doppelsalz der sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Platinsalz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ).

$C_2H_7NO.HCl$. Krystalle, schmelzen unter 100°. — $(C_2H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen.

Dimethylamidoäthylalkohol (Dimethyläthoxylamin, Dimethyläthylalkin) $C_4H_{11}NO = N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dimethylamin und salzsaurem Glykol (LADENBURG, *B.* 14, 2408). — Flüssig. Siedep.: 130—134°.

$(C_4H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — $C_4H_{11}NO.HCl.AuCl_3$. Seideglänzende Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Trimethyläthoxyliumhydrat (Sinkalin, Cholin, Bilineurin) $C_5H_{15}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Im Fliegenschwamm (Agaricus Muscarius L.), neben Muscarin (HARNACK, *J.* 1876, 803). Im Baumwollensamen (BÖHM, *J. pr.* [2] 30, 37). In ein bis zwei Tage alten Leichen (BRIEGER, *B.* 17, 2741). Im Hopfen und daher auch im Bier (GRIESS, HARROW, *B.* 18, 717). In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1923). Im Samen von Trigonella foenum graecum (JAHNS, *B.* 18, 2520). — *Bildung.* Rhodansinapin (in den weifsen Senfsamen enthalten) zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUS, KEESÉ, *Z.* 1868, 46). $C_{16}H_{23}NO_5$ (Sinapin) $+ 2H_2O = C_5H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$. Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, *A.* 123, 353; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* 134, 29; *B.* 2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures Cholin bildet sich aus Trimethylamin und Glykolchlorhydrin bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 116). Aethylenoxyd verbindet sich mit koncentrirtem wässerigem Trimethylamin, bei gewöhnlicher Temperatur, zu Cholin (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 201). — *Darstellung.* Aus Eidotter. Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol

bei 40—45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit CO_2, dampft ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit $PtCl_4$ (DIAKONOW, *J.* 1867, 776). Nebenprodukte dieser Darstellung: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 247.

Stark alkalisch reagirender Syrup. Die Salze sind meist zerfliefslich. Eine koncentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Trimethylamin. Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit konc. HJ und Phosphor auf 120—150° entsteht die jodirte Base $(C_2H_4J)N(CH_3)_3.J$. Durch Oxydation geht Cholin in Betaïn (Oxyneurin) über. Beim Behandeln mit konc. HNO_3 entsteht Muscarin (isomer mit Betaïn), mit verdünnter HNO_3 erhält man ein Nitroprodukt, dessen Platinsalz $(C_4H_{10}N_2O_3.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ ist (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — Nicht giftig (Unterschied von Neurin).

$(C_5H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, monokline Tafeln (RINNE, *B.* 18, 2520). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt beim Abkühlen der warm gesättigten Lösung in orangefarbenen Prismen, beim Verdunsten an der Luft in rothbraunen, rhombischen Tafeln. Scheidet sich aus einer warm gesättigten, 15% Alkohol enthaltenden Lösung in regulären Oktaëdern ab. Die Prismen und Oktaëder verwandeln sich leicht, wenn sie nicht vollkommen von der Mutterlauge befreit wurden, in rhombische Tafeln (HUNDESHAGEN). — $C_5H_{14}NO.Cl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und in kochendem Alkohol (GRIESS, HARROW) ziemlich leicht löslich.

Acetylcholinchlorid $C_7H_{16}NO_2Cl = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus salzsaurem Cholin und Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 142, 325).

$C_7H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwerer löslich wie das Cholindoppelsalz.

Diäthylamidoäthylalkohol (Diäthyläthoxylamin) $C_6H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diäthylamin und Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (LADENBURG, *B.* 14, 1878). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°. Mit Wasser mischbar. Die Salze krystallisiren gut. Liefert, beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150°, glänzende Blättchen des Jodids $C_6H_{15}NJ_2$ (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1147). Dieses Jodid wird von Silberoxyd in die Base $C_{10}H_{24}N_2$ (Teträthyläthylendiamin?) übergeführt. Beim Erhitzen von Diäthyläthoxylamin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° entsteht eine Base $C_6H_{13}N$, deren (aus Wasser) in goldgelben Prismen krystallisirendes Golddoppelsalz bei 138—140° schmilzt (L.).

Triäthyläthoxyliumchlorid $C_8H_{20}NOCl = Cl.N(C_2H_5)_3.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Glykolchlorhydrin und Triäthylamin bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 88). — Prismen, leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{20}NO.Cl.AuCl_3$. Goldgelbe Blätter.

Imidoäthylalkohol (Diäthoxylamin) $C_4H_{11}NO_2 = NH(CH_2.CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Aethylenoxyd oder Glykolchlorhydrin (WÜRTZ, *A.* 121, 227). — Das Platindoppelsalz $(C_4H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ bildet rhombische Tafeln.

Methylimidoäthylalkohol (Methyldiäthoxylamin) $C_5H_{13}NO_2 = N(CH_3)(CH_2.CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Glykolchlorhydrin $C_2H_4Cl(OH)$ mit überschüssiger Methylaminlösung auf 100° (MORLEY, *B.* 13, 222).

$C_5H_{13}NO_2.HCl$. Syrup. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe Prismen.

Dimethylimidoäthylalkohol (Dimethyldiäthoxylamin) $C_6H_{17}NO_3 = OH.N(CH_3)_2(CH_2.CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Glykolchlorhydrin und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *B.* 13, 223).

$C_6H_{16}NO_2.Cl$. Dicker Syrup. — $(C_6H_{16}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe Krystalle.

Azoäthylalkohol (Triäthoxylamin) $C_6H_{15}NO_3 = N(CH_2.CH_2.OH)_3$. *Bildung.* Aus Aethylenoxyd und NH_3 (WÜRTZ, *A.* 121, 227). — Dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Erhitzt man Triäthoxylamin mit Glykolchlorhydrin, so entsteht **Teträthoxylamin** $(C_2H_5O)_4N(OH)$, ein Syrup, dessen Platinsalz $[(C_2H_5O)_4NCl]_2.PtCl_4$ in dunkelgoldgelben Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch beim Erwärmen. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Ihre salzsauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu rothen, gummiartigen Massen ein. WÜRTZ erhielt Salze von der Formel $(5C_2H_4.O.NH_3.HCl)_2.PtCl_4$ und $(7C_2H_4O.NH_3.HCl)_2PtCl_4$, offenbar Basen von Polyäthylenalkoholen.

Diallylamidoäthylalkohol (Aethoxyldiallylamin, Diallyläthylalkin) $C_8H_{15}NO = (C_3H_5)_2N.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diallylamin und Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2(OH)$ (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Flüssig.

Siedep.: 197°. Schwer löslich in Wasser. Starke Base; das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

Diamidoäther $[CH_3.CH(NH_2)]_2O$ siehe S. 297.

3. Derivate der Propylalkohole C_3H_8O.

1. Derivate des Normalpropylalkohols.

γ-Diäthylamidopropylalkohol (Diäthyltrimethylenalkin) $C_7H_{17}NO = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Trimethylenchlorhydrin $OH.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ und Diäthylamin (BEREND, *B.* 17, 512).

Flüssig. Siedep.: 189,5° Spec. Gew. = 0,9199 bei 4°. Mit Wasser mischbar.

Tetráthyldiamidopropylalkohol (Tetráthylallylalkin) $C_{11}H_{26}N_2O = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CH_2.OH$. *Bildung.* Aus a-Dichlorhydrin (Allylalkoholchlorid) und Diäthylamin (BEREND, *B.* 17, 511). — Flüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. — $C_{11}H_{26}N_2O.(HCl.AuCl_3)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2. Derivate des Isopropylalkohols.

β-Amidoisopropylalkohol (Propoxylamin) $C_3H_9NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erwärmen von 1 Thl. Allylamin $C_3H_5.NH_2$ mit 3½ Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 531). Man verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Alkali und destillirt. — Nadeln. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 174—178°. Spec. Gew. = 0,9018 bei 18° im flüssigen Zustande.

β-Dimethylamidoisopropylalkohol (Dimethylpropoxylamin, Dimethylpropylalkin) $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Propylenchlorhydrin (Chlorisopropylalkohol) und Dimethylaminlösung bei 100° (MORLEY, *J.* 1880, 523; LADENBURG, *B.* 14, 2407). — Flüssig. Siedep.: 124,5—126,5° (L.). Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

β-Trimethylamidoisopropylalkohol (Isopropylenneurin) $C_6H_{17}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Chlorid $CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.Cl$ entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g Propylenchlorhydrin mit 37 g Trimethylaminlösung (von 33%) (MORLEY, *B.* 13, 1805).

Stark alkalischer Syrup. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Trimethylamin und Propylenglykol (MORLEY, *Soc.* 41, 389). — $C_6H_{16}NO.Cl$. Aeufserst zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{16}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

β-Aethylamidoisopropylalkohol (Aethylpropoxylamin) $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Aethylallylamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 533). — Siedet gegen 160°. — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Aeufserst leicht löslich.

β-Diäthylamidoisopropylalkohol (Diäthylpropoxylamin, Diäthylpropylalkin) $C_7H_{17}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorhydrin $C_3H_6Cl(OH)$ mit wässeriger Diäthylaminlösung auf 100° (LADENBURG, *B.* 14, 2407). — Flüssig. Siedep.: 158—159°.

$(C_7H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

β-Methyldiäthylamidoisopropylalkohol. *Bildung.* Das Jodid $CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2.CH_3J$ entsteht, unter äufserst heftiger Reaktion, beim Zusammenbringen von β-Diäthylamidoisopropylalkohol mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* 15, 1145).

$(C_8H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

β-Propylamidoisopropylalkohol (Propylpropoxylamin) $C_6H_{15}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Allylpropylamin mit 3½ Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 532).

$(C_6H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Verwitternde Wärzchen (aus Wasser).

β-Dipropylamidoisopropylalkohol (Dipropylpropoxylamin) $C_9H_{21}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Allyldipropylamin mit H_2SO_4 auf 130—140° (L., P.). — $(C_9H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

β-Isoamylamidoisopropylalkohol (Propoxylisoamylamin) $C_8H_{19}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Allylisoamylamin mit Vitriolöl auf 130—140° (L., P.). — Erstarrt im Kältegemisch zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über 0° schmelzen. Unlöslich in Wasser.

Diamidoisopropylalkohol (Diamidohydrin) $C_3H_{10}N_2O = NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Glycerindichlorhydrin und (absolutem) alkoholischem Ammoniak (1—1,5 g NH_3 in 100 ccm der Lösung) bei 100°, neben Glycidamin C_3H_7NO (CLAUS, *A.* 168, 36). Die vom Salmiak abfiltrirte und durch Stehen über Schwefelsäure von Ammoniak befreite Lösung wird, nach und nach, mit wasserfreiem Aether

versetzt. Erst fällt noch etwas Salmiak aus, dann das Diamidohydrinsalz und zuletzt das Glycidaminsalz. — $C_3H_{10}N_2O.2HCl.PtCl_4$.

s-Tetramethyldiamidoisopropylalkohol (Tetramethylallylalkin) $C_7H_{18}N_4O = OH.CH[CH_2.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus s-Dichlorhydrin $OH.CH(CH_2Cl)$ und Dimethylamin, im Rohr, bei 60° (BEREND, *B.* 17, 510). Man übersättigt das Rohprodukt mit Kali und schüttelt acht- bis zehnmal mit $CHCl_3$ aus. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 170 bis 185°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_{18}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, silberschimmernde Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser.

s-Teträthyldiamidoisopropylalkohol (Teträthylallylalkin) $C_{11}H_{26}N_2O = OH.CH[CH_2.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus s-Dichlorhydrin und Diäthylamin bei 100° (BEREND, *B.* 17, 511). — Flüssig. Siedep.: 234,5°; spec. Gew. = 0,9002 bei 4°.

$C_{11}H_{26}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Lange, derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{26}N_2O(HCl.AuCl_3)_2$. Feine Nadeln.

Teträthyldiamidoisopropylalkohol $C_{11}H_{26}N_2O = OH.CH[CH_2.N(C_2H_5)_2]_2$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Volume Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Diäthylamin, in der Kälte (REBOUL, *Bl.* 42, 261). — Siedep.: 236—238°. Sehr beständig. Nimmt bei 100° zwei Moleküle Aethyljodid auf. Das Sulfat und Oxalat krystallisiren nicht, wohl aber das Platindoppelsalz.

Glycidamin $C_3H_7NO = \overbrace{CH_2.CH}^{-O-}.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diamidohydrin $C_3H_{10}N_2O$ (S. 943), beim Erhitzen von s-Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ mit 1—1½ procentigem, absolut-alkoholischem Ammoniak (CLAUS, *A.* 168, 40). — $C_3H_7NO.HCl$. Aeufserst hygroskopische Krystalle. — $(C_3H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Diäthylglycidamin (?) $C_7H_{15}NO = O\langle{CH_2 \atop CH.CH_2.N(C_2H_5)_2}$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und Diäthylamin (REBOUL, *Bl.* 42, 261). — Dickflüssig. Siedep.: 160°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Triäthylglycidamin. Das Chlorid $C_9H_{20}NOCl = C_3H_5O.N(C_2H_5)_3Cl$ (Triäthyloxallyliumchlorid) entsteht aus Epichlorhydrin und Triäthylamin bei 100° (REBOUL, *J.* 1881, 510). — Die freie Base, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, ist ein dicker, stark basischer Syrup. — Das Chlorid ist ein dicker Syrup. — $(C_9H_{20}NOCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol (von 85%), unlöslich in absolutem Alkohol.

Base $\overbrace{CH_2.CH}^{-O-}.CH_2.NH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$ s. S. 306.

4. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$.

Amidoisoamylalkohol (Oxyisoamylamin) $C_5H_{13}NO = NH_2.C_5H_{10}.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Isoamylenglykolchlorhydrin entstehen zwei Basen $C_5H_9.NH_2$ und $C_5H_{11}O.NH_2$ (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 89). Durch alkoholisches Platinchlorid wird zunächst die Valerylbase $C_5H_9.NH_2$ abgeschieden, später krystallisirt das Doppelsalz des Oxyisoamylamins in orangerothen Krystallen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Beim Erhitzen von Amylenglykolchlorhydrin (aus rohem Fuselölamylen und HClO) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 110—120° entstehen nur Oxyisoamylamin und Dioxyisoamylamin (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 838).

Flüssig. Siedep.: 157—159°; spec. Gew. = 0,9265 bei 14° (R., SCH.). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. P_2O_5 wirkt heftig ein und liefert eine kleine Menge eines Terpens $C_{10}H_{16}$. — $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle (aus Wasser).

Dioxyisoamylamin $C_{10}H_{23}NO_2 = NH(C_5H_{10}.OH)_2$. *Bildung.* Siehe Amidoisoamylalkohol (RADZISZEWSKI, SCHRAMM, *B.* 17, 839).

Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 249—251°; spec. Gew. = 0,9500 bei 14°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Platin- und das Goldsalz sind amorph.

5. Derivat der Alkohole $C_6H_{14}O$.

Amidomethylisobutylcarbinol (Diacetonalkamin) $C_6H_{15}NO = NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Diacetonamin $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3$ (s. S. 800) (HEINTZ, *A.* 183, 290). — *Darstellung.* Salzsaures Diacetonamin wird in, mit wässerigem Ammoniak verdünntem, Alkohol gelöst und allmählich Natriumamalgam zugesetzt. Man neutralisirt mit HCl, verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit koncentrirter Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt.

Diacetonalkamin ist eine schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174—175°. Zieht an der Luft CO_2 an; bildet

mit Salzsäure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe, monokline (LÜDECKE, *J.* 1882, 499) Krystalle, in heifsem Wasser leicht löslich.

6. Derivat der Nonylalkohole.

Imidononylalkohol s. Triacetonalkamin $C_9H_{19}NO$ S. 803.

B. Amidoderivate der Glykole $C_nH_{2n+2}O_2$.

Derivate des Propylenglykols $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$.

γ-Dimethylamidopropylenglykol (Dimethylpropylglykolin) $C_5H_{13}NO_2 = N(CH_3)_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von gleichen Molekülen des Chlorhydrins $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ und Dimethylamin (ROTH, *B.* 15, 1153).

Dicker Syrup. Siedep.: 216—217°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Salze sind meist leicht löslich. — $(C_5H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Aetheralkohol fällbar.

Trimethylglycerammoniumchlorid $C_6H_{16}NO_2.Cl = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ und Trimethylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 2, 186; HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die bei langem Kochen mit Barytwasser allmählich, unter Bildung von Trimethylamin, zersetzt werden. — $(C_6H_{16}NO_2Cl)_2.PtCl_4$. Tafeln (H.). — $C_6H_{16}NO_2.Cl.AuCl_3$. Kleine orangefarbene Krystalle. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele.

γ-Diäthylamidopropylenglykol (Diäthylpropylglykolin) $C_7H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen vom Chlorhydrin $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$ mit Diäthylamin (ROTH, *B.* 15, 1151). — Die freie Base ist ein gelbes, dickes Oel, das im Vakuum unzersetzt bei 233—235° siedet. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $(C_7H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe Täfelchen.

XXXIV. Amidosäuren.

A. Amidosulfonsäuren.

1. Derivate der Sulfaminsäure $NH_2.SO_2.OH$.

Dimethylsulfaminsäure $C_2H_7NSO_3 = N(CH_3)_2.SO_2.OH$. *Bildung.* Durch Kochen von Dimethylsulfaminsäurechlorid $N(CH_3)_2.SO_2Cl$ mit Wasser (BEHREND, *A.* 222, 129). Man dampft ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Leicht löslich in Wasser und heifsem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, kaum löslich in Aether. Wird beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure sehr langsam zersetzt in H_2SO_4 und Dimethylamin. Starke Säure; die Salze lösen sich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus siedendem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und hält dann $1\,H_2O$.

Aethylester $C_4H_{11}NSO_3 = C_2H_6NSO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $N(CH_3)_2.SO_2Cl$ und (1 Mol.) Natriumalkoholat (BEHREND).

Gelbes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, nicht angegriffen.

Chlorid $C_2H_6NClSO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.Cl$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 1 Mol. salzsaurem Dimethylamin mit $1^1/_2$ Mol. Sulfurylchlorid (BEHREND, *A.* 222, 121). — *Darstellung.* Man giefst das Produkt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach einander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, dann über $CaCl_2$ entwässert und destillirt.

Oel, dessen Dämpfe die Schleimhäute äufserst heftig angreifen. Siedet nicht unzersetzt bei 182—184°. Siedep.: 114° bei 75 mm; 118° bei 90 mm; 130° bei 150 mm. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$

und Benzol. Sinkt in Wasser unter und zerfällt beim Kochen damit in HCl, H_2SO_4, $NH(CH_3)_2$ und Dimethylsulfaminsäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn (oder Zn) + HCl entstehen H_2S und Dimethylamin, neben H_2SO_4. Zinkstaub wirkt heftig ein und liefert das Amid $SO_2[N(CH_3)_2]_2$. Liefert beim Behandeln mit einer Chloroformlösung von Dimethylamin das Dimethylamid der Dimethylsulfaminsäure.

Amid $C_2H_8N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH_2$. *Darstellung.* Man leitet NH_3 in Dimethylsulfaminsäurechlorid und entzieht dem Produkte das gebildete Amid durch Aether (BEHREND, *A.* 222, 126). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 96—96,5°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge schwer angegriffen.

Tetramethylamid $C_4H_{12}N_2SO_2 = SO_2[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylamin und Sulfurylchlorid in $CHCl_3$, in der Kälte (BEHREND, *A.* 222, 119). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°. Sublimirt äufserst leicht und unzersetzt in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird beim Kochen mit Kalilauge sehr langsam zersetzt. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, nach der Gleichung: $C_4H_{12}N_2SO_2 + 2HCl = N(CH_3)_2.SO_2Cl + NH(CH_3)_2.HCl$. Höchst koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von Nitrodimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 420).

Aethylsulfaminsäure $C_2H_7NSO_3 = NH(C_2H_5).SO_2.OH$. *Bildung.* Beim Zusammentreten von SO_3 und Aethylamin (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1265). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt.

Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt. Salpetrige Säure bewirkt totale Zerlegung in H_2SO_4 u. s. w.

$Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Silberglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 74,2 Thln. Alkohol (von 90%). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 120°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylsulfaminsäure $C_4H_{11}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.SO_2.OH$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und SO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1266). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch CO_2 entfernt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_4H_{10}NClSO_2 = N(C_2H_5)_2.SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus $SO_2.Cl_2$ und salzsaurem Diäthylamin (BEHREND, *A.* 222, 134). — Gelbes Oel. Siedep.: 208°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schwerer als Wasser.

Dimethylamid $C_6H_{16}N_2SO_2 = N(C_2H_5)_2.SO_2.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin oder aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Dimethylamin in Gegenwart von $CHCl_3$ (BEHREND, *A.* 222, 125, 136).

Gelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 229°. Verflüchtigt sich mit Wasser unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diäthylamid $C_8H_{20}N_2SO_2 = SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin bei 60° (BEHREND).

Gelbes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 249—251°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrotriäthylsulfaminsäure $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_3\langle{}^{SO_2}_{O}\rangle$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und SO_3 (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1267). Scheidet sich beim Verdünnen des Produktes mit Wasser aus und wird durch Lösen in Aceton gereinigt.

Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 91,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylamin und Schwefelsäure.

2. Taurin (Amidoäthansulfonsäure) $C_2H_7NSO_3 = NH_2.CH_2.CH_2.SO_2.OH$. (Isomer mit Isäthionsäureamid.) *Vorkommen.* An Cholsäure gebunden in der Galle der Ochsen und anderer Thiere; im Lungensafte und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. — *Bildung.* Beim Erhitzen von β-chloräthansulfonsaurem Silber mit Ammoniak auf 100° (KOLBE, *A.* 122, 33). — *Darstellung.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser um. Zur Reinigung wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser.

Große tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thln. Wasser bei 12° (GMELIN, *Gm.* 5, 26). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich erst über 240°. Kann ohne Zersetzung mit koncentrirten Säuren gekocht werden, nur salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure über (GIBBS, *J.* 1858, 550). — Reagirt neutral, verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (LANG, *Bl.* 25, 180). Man erhält sie durch Lösen der Basen in Taurin. — $Na.C_2H_6NSO_3$. Sehr zerfließliche Krystallmasse. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2$. Krystallpulver. — $Hg.\bar{A}_2$. Pulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Durch Eintragen von HgO in Taurinlösung erhielt ENGEL (*B.* 8, 830) das Salz $Hg.\bar{A}_2 + HgO$. — $Pb.\bar{A}_2$. In Wasser äußerst leicht lösliche Nadeln. Zieht CO_2 an. — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Mikroskopische Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Tafeln; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diisäthionimidsäure $C_4H_{11}NS_2O_6 = NH\langle{CH_2.CH_2.SO_3H \atop CH_2.CH_2.SO_3H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 117). $2C_2H_7NSO_3 = C_4H_{11}NS_2O_6 + NH_3$. — Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz bildet Schüppchen. Das Baryumsalz krystallisirt leicht.

Chlortaurin $C_2H_6ClNSO_3 = NH_2.C_2H_3Cl.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure $C_2H_3Cl_2.SO_3H$ mit NH_3 auf 100° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Krystalle. Schmelzp.: 191—201°.

Methyltaurin (Methylamidoäthansulfonsäure) $C_3H_9NSO_3 = NH(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus β-Chloräthansulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung bei 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 63). — Trikline Prismen. Schmelzp.: 241—242°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

Dimethyltaurin $C_4H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 20 g β-chloräthansulfonsaurem Dimethylamin mit 5 g wässeriger Dimethylaminlösung (von 33%) auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 416). Man destillirt das Produkt mit überschüssigem Baryt und entfernt den gelösten Baryt durch die theoretische Menge H_2SO_4. — Große Tafeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Zersetzt sich bei 270—280°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verbindet sich nicht mit HCl; liefert kein Platinsalz. Verbindet sich mit Cyanamid.

Trimethyltaurin $C_5H_{13}NSO_3 = \overline{N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.SO_3}$. *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 16 g β-chloräthansulfonsaurem Trimethylamin mit 20 ccm einer wässerigen Lösung von Trimethylamin (von 25%) auf 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 418). — Feine, rhombische Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei 300°. Reagirt neutral. Schmeckt süß.

Aethyltaurin $C_4H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Aethylamin und Aethylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 414. — Feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 147°.

Diäthyltaurin $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Diäthylamin und Diäthylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 417). — Feine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Allyltaurin $C_5H_{11}NSO_3 = NH(C_3H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus β-chloräthansulfonsaurem Allylamin und Allylamin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 415). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—195°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol.

Taurobetaïn $C_5H_{13}NSO_3 = {CH_2.N(CH_3)_3 \atop CH_2.SO_2}\rangle O$. *Darstellung.* Man übergießt (1 Mol.) Taurin mit der Lösung von (3 Mol.) KOH in Holzgeist, giebt (5 Mol.) Methyljodid hinzu, lässt 24 Stunden stehen und verdunstet zur Trockene. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Alkohol gefällt und der Niederschlag durch Ag_2O von Jod befreit. Man neutralisirt die erhaltene alkalische Lösung durch HCl, dampft ab und reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (BRIEGER, *H.* 7, 36).

Nadeln. Schmelzp.: 240°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Trimethylamin. Verbindet sich mit Säuren; die Salze geben aber bereits an Alkohol Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz.

Taurocyamin (Tauroglykocyamin) $C_3H_9N_3SO_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser auf 100° (ENGEL, *B.* 8, 1597) oder auf 110—120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76). $CN.NH_2 + C_2H_7NSO_3 = C_3H_9N_3SO_3$. — Kleine, hexagonale

Prismen. Schmelzp.: 224—226° (D.); schmilzt gegen 260° (E.). Krystallisirt aus heifsen Lösungen wasserfrei; bei freiwilligem Verdunsten in Blättchen mit $1 H_2O$ (E.). 1 Thl. löst sich in 25,6 Thln. Wasser bei 21° (E.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HgO und Ag_2O. Wird von Kalilauge in CO_2, NH_3 und Taurin zerlegt.

Methyltaurocyamin $C_4H_{11}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110—120° (DITTRICH). — Monokline Prismen. Bräunt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyltaurocyamin $C_5H_{13}N_3SO_3 + H_2O = NH:C(NH_2).\overline{N(CH_3)_2.C_2H_4.SO_3} + H_2O$. *Bildung.* Aus Dimethyltaurin und wässeriger Cyanamidlösung bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 419). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Taurocholsäure $C_{26}H_{45}NSO_7$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, Wolfs, Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, *A.* 70, 169; BENSCH, *A.* 65, 194); neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Rinds (STRECKER, *A.* 67, 1); ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, *A.* 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, *A.* 102, 91). — *Darstellung.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle mit nicht überschüssigem Bleizucker, filtrirt das glykocholsaure Blei ab und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch H_2S zerlegt. — Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung, durch Aether, taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässeriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit H_2S gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, niederfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARKE, *J.* 1866, 752). — Feine, seideglänzende Nadeln; zerfliefslich. Die trockene Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein. $C_{26}H_{45}NSO_7 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{24}H_{40}O_5$. Ebenso wirkt Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend (HOPPE). Wirkt stark antiseptisch (EMICH, *M.* 4, 108). — $Na.C_{26}H_{44}NSO_7$ (bei 120°). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, amorph gefällt. Der Niederschlag geht beim Stehen unter Aether in Nadeln über (STRECKER, *A.* 70, 178; SCHLIEPER, *A.* 60, 109). — $K.C_{26}H_{44}NSO_7$. Nadeln (STRECKER). — Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. Sie geben mit Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„*Krystallisirte Galle*“. (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsengalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchigen Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELER, *J.* 1857, 562).

Pettenkofer'sche Gallenreaktion. Die wässerige Lösung eines gallensauren Salzes wird mit $^2/_3$ Vol. koncentrirter Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer zehnprocentigen Zuckerlösung zugesetzt. Das 70—75° warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion, wenn man einen Tropfen einer $^1/_{20}$ procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Statt Vitriolöl wendet man am besten ein bis drei Tropfen Phosphorsäure an (5 Vol. käufliche, syrupdicke Säure, 1 Vol. Wasser) und erwärmt, nach dem Zusatz von Zucker, im Wasserbade (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 24, 45; 27, 424). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat

untersucht. Es treten zwei Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vgl. KOSCHLAKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

Nachweis der Gallensäuren im Harn: NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORFF, *Fr.* 9, 102; STRASSBURG, *Fr.* 11, 97; VOGEL, *Fr.* 11, 467; HILGER, *Fr.* 15, 105; CASALI, *Fr.* 18, 128; VITALI, *Fr.* 20, 480.

Hyotaurocholsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$(?). *Vorkommen.* In sehr kleiner Menge in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 70, 180). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Taurin und Hyocholsäure (?).

Taurochenocholsäure $C_{29}H_{49}NSO_6$. *Vorkommen.* An Kali und Natron gebunden in der Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 634; OTTO, *A.* 149, 192; vgl. MARSSON, *J.* 1849, 547). — *Darstellung.* Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasserhaltigem Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des Ammoniaksalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter Alkohol, mit Schwefelwasserstoff.

Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Baryt oder Kali in Taurin und Chenocholsäure. $C_{29}H_{49}NSO_6 + H_2O = C_2H_7NSO_3 + C_{27}H_{44}O_4$. Zeigt die Gallenreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, erzeugt aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben flockige, in Alkohol und heifsem Wasser lösliche Niederschläge. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, einen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO).

$Na.C_{29}H_{48}NSO_6 + H_2O$ (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig gefällt, geht aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140° $1H_2O$ (OTTO).

Parataurochenocholsäure (?). *Bildung.* Wird die alkoholische Lösung der Taurochenocholsäure im Wasserbade verdunstet, so bleiben beim Auflösen des Rückstandes unlösliche Krystalle zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salzsäure. — Die Krystalle (kleine, sechsseitige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäurereaktion.

Chenocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$. *Bildung.* Durch anhaltendes Kochen von Taurochenocholsäure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 635; vgl. OTTO, *A.* 149, 198). — Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalisalze wird durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist löslich in Wasser, aber nicht in koncentrirter, kalter Kalilauge. Giebt die Gallenreaktion.

$Ba(C_{27}H_{43}O_4)_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether.

Guanogallensäure. *Vorkommen.* Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *Darstellung.* Der kalte, wässerige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsauren Ammoniaks verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlorbaryum.

Die freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die Gallensäurereaktion und scheidet, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, harzige Körper ab. Schwefelfrei. Inaktiv. Das Baryumsalz (C = 70,9 %; H = 8,2; N = 0,5; Ba = 12,7) ist amorph.

B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Die Vertretung des Wasserstoffes im Alkoholradikal der Säuren durch Amid gelingt durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak. $CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = CH_2(NH_2).CO_2H + HCl$. Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren noch andere Umsetzungen erfolgen: $2CH_2Cl.CO_2H + NH_3 = NH(CH_2.CO_2H)_2 + HCl$ u. s. w.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Amidosäuren beruht auf der Einwirkung von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blausäure. $CH_3.CHO.NH_3 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(OH).NH_2 + CNH + H_2O + HCl = CH_3.CH(NH_2).CN + HCl + 2H_2O = CH_3.CH(NH_2).CO_2H + NH_4Cl$. Es werden demnach zunächst Nitrile der Amidosäuren gebildet. Diese Nitrile entstehen auch beim Digeriren der

Nitrile der α-Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ mit (genau 1 Mol.) alkoholischem Ammoniak. $(CH_3)_2.C(OH).CN + NH_3 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN + H_2O$. Behandelt man diese Nitrile mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, so entsteht das Amid der Amidosäure, welches durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in die Säure übergeführt werden kann. $(CH_3)_2.C(NH_2).CN + 2H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CO.NH_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H + NH_3$. Bildung der Nitrile der Amidosäuren aus Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und Cyanammonium: siehe Aldehyde. Nitroso- und Nitrosäuren gehen, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Amidosäuren über.

Die Amidosäuren reagiren neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Die Disulfite der Amidosäuren verbinden sich mit Aldehyden und aldehydähnlichen Körpern.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure gehen die Amidosäuren in Oxysäuren über. $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + NH_4.NO_2$. Versetzt man die, mit trockenem Aether übergossenen, salzsauren Salze der Amidosäureester mit Silbernitrit, so entstehen Nitrite dieser Ester, welche höchst unbeständig sind und beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf 150° oder Destillation mit Wasser, in Diazosäureester übergehen. Die freien Amidosäureester geben mit salpetriger Säure, wie es scheint, Diazoamidosäureester.

Die Amidosäuren zerfallen, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Alkoholbasen. $CH_2(NH_2).CO_2H = CO_2 + CH_3.NH_2$. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome wird Wasser entzogen und ein Anhydrimid gebildet. $CH_3.CH(NH_2).CO_2H = H_2O + CH_3.CH\langle^{NH}_{CO}$.

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkoholbasen auf substituirte Fettsäuren. $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(NH.CH_3).CO_2H + HCl$. Beim Behandeln der Amidosäuren mit 3 Mol. Alkyljodiden (z. B. Methyljodid) und (3 Mol.) Kali entstehen Salze der trialkylirten Amidosäuren. $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H + 3CH_3J + 3KOH = C_4H_9.CH(CO_2K).N(CH_3)_3J + 2KJ + 3H_2O$. Die aus diesen Salzen abgeschiedenen freien Trialkylamidosäuren zerfallen, bei der Destillation, unter Abgabe von tertiären Basen und Bildung von Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$. $C_4H_9.CH(CO_2H).N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3 + H_2O + C_5H_9.CO_2H$. Die Einführung eines Säureradikals in die Amidogruppe der Amidosäuren gelingt durch Behandeln der Amidosäuren mit Säurechloriden oder durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak (s. oben).

Reaktionen der Amidosäuren (Hofmeister, *A.* 189, 6). Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ eine blaue Färbung; $Hg_2(NO_3)_2$ wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, reducirt. Mit $Hg(NO_3)_2$ entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. Bei Gegenwart von Aetznatron lösen Amidosäuren $^1/_2$ Mol. CuO. Es entstehen leicht lösliche Doppelsalze, in denen der Wasserstoff der NH_2-Gruppe durch Cu vertreten ist.

Die Bildung von Diazosäureestern giebt ein Mittel ab zum Nachweise der Amidogruppen in den Amidosäuren. Eine geringe Menge (20—30 mg) dieser Säuren wird mit absolutem Alkohol übergossen und dann Salzsäuregas eingeleitet. Man verjagt den Alkohol und verdunstet den Rückstand nochmals mit etwas Alkohol, um alle Säure zu entfernen. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Amidosäureesters als ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, dicker Syrup, den man in möglichst wenig kaltem Wasser löst, mit viel Aether überschichtet und dann mit einigen Tropfen einer koncentrirten wässerigen Lösung von $NaNO_2$ versetzt. Man schüttelt durch und verdunstet dann die ätherische Lösung, wobei ein eigenthümlich riechendes, gelbes Oel zurück bleibt, das mit konc. HCl heftig Stickstoff entwickelt und einen anders riechenden Körper erzeugt (Curtius, *B.* 17, 959).

1. **Amidoameisensäure** $NH_2.CO_2H$ ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.).

2. **Amidoessigsäure** (Glycin, Glykokoll, Leimsüss) $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Im Muskelgewebe der Muschel Pecten irradians (Chittenden, *A.* 178, 273). — *Bildung.* Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (Braconnot, *A. ch.* [2] 13, 114). Beim Kochen von Hippursäure (Dessaignes, *A.* 58, 322) oder Glykocholsäure (Strecker, *A.* 65, 130) mit Salzsäure. Aus Bromessigsäure und Ammoniak (Perkin, Duppa, *A.* 108, 112). Beim Einleiten von Cyan in kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (Emmerling, *B.* 6, 1351). $CN.CN + 5HJ + 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$. Bei der Reduktion von Cyanameisensäureester mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (Wallach, *A.* 184, 13). $CN.CO_2.C_2H_5 + H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von HJ auf Harnsäure (Strecker, *Z.* 1868, 215) und Hydantoïnsäure (Menschutkin, *A.* 153, 105) und auf

Nitrosothioglykolsäure (ANDREASCH, *M.* 6, 831). $C_2H_3NSO_3 + H_4 = C_2H_5NO_2 + S + H_2O$. Beim Behandeln von Nitrosothiohydantoïn mit Zinn und Salzsäure oder mit HJ (ANDREASCH, *M.* 6, 827). Beim Behandeln von Glyoxal mit Cyanammonium und dann mit verdünnter H_2SO_4 (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 329; 14, 281). $C_2H_2O_2 + H_2O = H.CO_2H + H.COH$ und $HCOH + CNH + H_2O = C_2H_5NO_2$. — *Darstellung.* Man kocht zehn bis zwölf Stunden lang, am Rückflusskühler, 1 Thl. Hippursäure mit 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. H_2O), gießt die Lösung in eine Schale, lässt 24 Stunden kalt stehen und filtrirt dann die Benzoësäure ab. Das Filtrat wird koncentrirt und durch Schütteln mit Aether von Benzoësäure befreit. Dann verdünnt man die Lösung stark, neutralisirt sie genau mit (eisenfreiem) Baryumcarbonat und dampft ein. Oder man neutralisirt die Lösung mit $CaCO_3$, fällt die noch in Lösung bleibende Schwefelsäure durch Aetzbaryt und den überschüssigen Baryt durch CO_2. Man dampft die Lösung bis zur Krystallhaut ab (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 153). — Man erhitzt 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. festem Ammoniumcarbonat auf 60—70° und zuletzt auf 130° (NENCKI, *J. pr.* [2] 28, 2828).

Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. kaltem Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MULDER). Unlöslich in absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Gasentwickelung bei 232—236° (kor.) mit dunkler Purpurfarbe (CURTIUS). Spec. Gew. = 1,1607 (C.). Verbrennungswärme für 1 g = 3,053 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 285). Schmeckt süfs. Verbindet sich nicht mit Natron, Baryt und Thalliumoxydul (CURTIUS). Verbindet sich leicht mit den Oxyden der schweren Metalle, vielleicht weil diese Metalle den Wasserstoff im Amid und nicht im Carboxyl ersetzen. Giebt mit $FeCl_3$ eine tiefrothe Färbung (ENGEL, *Fr.* 15, 344). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen Hippursäure, Hippurglycin und eine Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (siehe Hippursäure). Aus salzsaurem Glycinäthylester und $NaNO_2$ entsteht Diazoessigester $CH(N_2).CO_2.C_2H_5$.

Verhalten und Derivate des Glycins: KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 100.

Salze: HORSFORD, *A.* 60, 1; DESSAIGNES, *A.* 82, 235. — $Zn(C_2H_4NO_2)_2 + H_2O$. Blätter (D.). Die Lösung des Salzes in kaltem Wasser scheidet bei 65—70° ZnO ab (CURTIUS). — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$ (D.). — $Hg.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle (D.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen (H.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaue Nadeln. Man kocht Glycin mit $Cu(HO)_2$ und fällt die Lösung mit Weingeist (H.). Löst sich in Alkalien. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 173,8 Thln. Wasser (LIUBAWIN). — $Ag.\bar{A}$. *Darstellung.* Man übergießt in einer Schale 38 g frisch gefälltes Ag_2O mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von 100 g Glycin, erhitzt die Lösung einige Zeit nahe zum Sieden, filtrirt siedend heifs und kühlt das Filtrat rasch ab. Man lässt es eine Stunde lang in Dunkeln stehen und gießt dann die Lösung von den Krystallen ab. Die Lösung wird wieder mit dem ungelösten Ag_2O erhitzt u. s. f. Wird auf diese Weise zuletzt nur noch wenig Glycinsilber erhalten, so bringt man in die Lösung wieder 38 g Ag_2O, erhitzt, filtrirt u. s. w. (CURTIUS). — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist erhält man $3Ag.C_2H_4NO_2 + C_2H_5NO_2$ (KRAUT, HARTMANN). — $Pd.\bar{A}_2$. Hellgelbliche, lange Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 475). — $HCl.C_2H_5NO_2$. Zerfliefsliche rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.). — Aus der alkoholischen Lösung fällt, beim Einleiten von NH_3, das Salz $HCl.(C_2H_5NO_2)_2$ nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). — $KCl.C_2H_5NO_2$ (H.). — $BaCl_2.2C_2H_5NO_2$. Rhombische Prismen (H.). — $(C_2H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (CAHOURS, *A.* 103, 89). — $HNO_3.C_2H_5NO_2$. Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 145° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). — $HNO_3.(C_2H_5NO_2)_2$ (D.). — $KNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (BOUSSINGAULT, *A.* 39, 310). — $Cu(NO_3)_2.Cu(C_2H_4NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). — $AgNO_3.C_2H_5NO_2$. Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). — $KHSO_3.(C_2H_5NO_2)_2$. Prismen (H.). — $H_2SO_4.(C_2H_5NO_2)_2$. Dünne Prismen oder Tafeln; löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (H.). — Acetat $C_2H_4O_2.C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (H.). — Oxalat $C_2H_2O_4(C_2H_5NO_2)_2$. Krystalle (H.).

Oenanthylglycindisulfit $C_9H_{21}NSO_6 = C_7H_{14}O.C_2H_5NO_2.H_2SO_3$. *Bildung.* Durch Eintragen von Oenanthol in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Glycinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Syrup, der langsam im Exsiccator erstarrt. Aeufserst löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Glycin-Guanidincarbonat $C_2H_5NO_2 + (CH_6N_3)_2.CO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim direkten Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 480). — Rhombische Tafeln.

Glycinimidanhydrid $C_2H_3NO = CH_2\langle{NH \atop CO}$ oder $(C_2H_3NO)_2$. *Bildung.* Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Glycinäthylesters (CURTIUS, *B.* 16, 755). NH_2.

$CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_2H_3NO + C_2H_5.OH$. — Lange Tafeln. Sublimirt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Weingeist. Reagirt neutral, giebt aber ein krystallisirtes Platinsalz.

Aethylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Glycin, C_2H_5J und absolutem Alkohol bei 115—120° (SCHILLING, *A.* 127, 97). Aus Glycin, Methyljodid und absolutem Alkohol bei 115—120°, insofern zunächst eine Umsetzung ($CH_3J + C_2H_5.OH = C_2H_5J + CH_3.OH$) erfolgt (KRAUT, *A.* 177, 267). Aus Glycinsilber und C_2H_5J entsteht kein Aethylglycinester; die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung: $3Ag.C_2H_4NO_2 + 4C_2H_5J = CH_2[N(C_2H_5)_3J].CO_2.C_2H_5 + 3AgJ + 2CH_2(NH_2).CO_2H$ (KRAUT, *A.* 182, 172). — *Darstellung.* Man schüttelt einige Stunden lang eine Lösung der Salzsäureverbindung des Glycinäthylesters (s. u.) in trocknem Aether mit der theoretischen Menge Ag_2O, trocknet die Lösung über BaO, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand im Vakuum (CURTIUS, *B.* 16, 754; 17, 957). — Nach Cacao riechendes, flüchtiges Oel. Siedep.: 149°. Stark basisch; zieht an der Luft CO_2 an. Aeufserst unbeständig; hält sich nur in wasserfreier, ätherischer Lösung einige Zeit. Silbernitrat und koncentrirte Mineralsäuren spalten sofort CO_2 ab. Beim Erhitzen entsteht eine Base; beim Stehen des Aethylesters mit wenig Wasser entsteht dieselbe Base, neben Glycinimidanhydrid. Dieses Anhydrid entsteht in gröfserer Menge beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Glycinäthylesters. — $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Man lässt Salzsäuregas auf ein Gemenge von Glycin und absolutem Alkohol einwirken (CURTIUS, *B.* 16, 754). — Nadeln. Schmelzp.: 144°. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Ag_2O den freien Aethylester, während beim Kochen mit wässeriger Kalilauge Zerlegung in HCl, Alkohol und Glycin erfolgt. Mit $NaNO_2$ entsteht ein öliger Nitrosokörper. — $HJ.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagirt sauer. Zerfällt mit Ag_2O in AgJ, Glycin und Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HNO_2$. Grofse Krystalle (CURTIUS, *B.* 17, 953).

Dichlorglycinäthylester $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ s. Oxaminsäure.

Methylglycin (Sarkosin) $C_3H_7NO_2 = NH(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 310) oder Kaffeïn (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* 157, 1) mit Baryt. Aus Chloressigester und koncentrirtem, wässerigem Methylamin bei 120—130° (VOLHARD, *A.* 123, 261). — Rhombische Säulen, äufserst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, von schwach süfslichem Geschmack. Schmilzt bei 210—215° dabei in Sarkosinanhydrid übergehend und zum Theil in CO_2 und Dimethylamin zerfallend (MYLIUS, *B.* 17, 286). $C_3H_7NO_2 = CO_2 + NH(CH_3)_2$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen CO_2, HNO_2, HNO_3 und nur Spuren von Oxalsäure (M.). Beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin entstehen Methylhydantoïn und Sarkosinanhydrid. Geht, innerlich eingenommen, gröfstentheils unverändert in den Harn über (BAUMANN, MERING, *B.* 8, 587; SALKOWSKI, *H.* 4, 107); nur $^1/_5$—$^1/_6$ desselben wird in die entsprechende Uramidosäure (resp. deren Anhydrid) umgewandelt (SCHIFFER, *H.* 5, 266). — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 2H_2O$. Blaue rhombische Krystalle (R., ST.). — $C_3H_7NO_2.HCl$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. — $ZnCl_2(C_3H_7NO_2)_2$. Löslich in 2660 Thln. kaltem, absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser (BULIGINSKY, *J.* 1867, 495). — $(C_3H_7NO_2HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Krystalle (LÜDECKE, *A.* 217, 277). Löslich in Alkohol und Wasser. — $C_3H_7NO_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R., ST.). — $C_3H_7NO_2.HNO_3$. Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 70° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). — $H_2SO_4.(C_3H_7NO_2)_2 + H_2O$. Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, löslich in 10—12 Thln. kochendem Weingeist (L.).

Salzsaures Guanidin-Sarkosin $C_3H_7NO_2.CH_5N_3.HCl$. *Bildung.* Man erhitzt Sarkosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisirt die Schmelze aus Alkohol um (BAUMANN, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heifsem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit HCl und $PtCl_4$ tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim Kochen mit HgO.

Anhydrid $C_6H_{10}N_2O_2 = \begin{matrix} CO.N(CH_3).CH_2 \\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH_2.N(CH_3).CO \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylhydantoïn, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (TRAUBE, *B.* 15, 2112). Beim Destilliren von Sarkosin (MYLIUS, *B.* 17, 287). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°; Siedep.: 350° (M.). Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und s-Dimethyloxamid $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ oxydirt. Geht beim Kochen mit Salzsäure oder beim Schmelzen mit Kali wieder in Sarkosin über. Nimmt direkt Brom auf. — $(C_6H_{10}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Grofse, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisirt aus Alkohol mit $2H_2O$ in Würfeln und rechtwinkeligen Prismen (M.). — $(C_6H_{10}N_2O_2)_2.HCl.AuCl_3 + 2H_2O$. Violettspiegelnde Prismen (aus Wasser) (M.).

Nitrososarkosin $C_3H_6N_2O_3 = N(CH_3)(NO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Salpetrige Säure wird durch eine heifse, wässerige Sarkosinlösung geleitet und diese dann mit Aether ausgeschüttelt (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616). — Dicke Flüssigkeit. — $Ca(C_3H_5N_2O_3)_2 + H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Trimethylglycin (Betaïn, Oxyneurin, Lycin) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* In den Blättern und Stengeln von Lycium barbarum (MARMÉ, HUSEMANN, *A. Spl.* 2, 383; *Spl.* 3, 245; *J.* 1875, 828). Im Baumwollsamen (RITTHAUSEN, WEGER, *J. pr.* [2] 30, 32). Im Safte der Runkelrübe (Beta vulgaris) und daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 3, 155). Der Saft aus unreifen Rüben hält $^1/_4$ %, aus reifen nur $^1/_{10}$ % Betaïn. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Rübe enthalten, sondern entsteht erst aus einer komplexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Bilineurin $(OH).N(CH_3)_3.CH_2.CH_2OH$ oder aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist (GRIESS, *B.* 8, 1406). Aus Glycinsilber und Methyljodid wird Betaïnmethylester erhalten (KRAUT, *A.* 182, 180). $3NH_2.CH_2.CO_2Ag + 4CH_3J = JN(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3 + 2NH_2.CH_2.CO_2H + 3AgJ$ — *Darstellung.* Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H_2SO_4 entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach acht bis zehn Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit CO_2 gesättigt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Melasse wird erst mit 2 Vol. Wasser verdünnt und dann ebenso behandelt (SCHEIBLER, *B.* 2, 292). — Verdünnte Melasse wird zwölf Stunden lang mit Baryt gekocht, die Lösung mit CO_2 gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung koncentrirt und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit H_2SO_4 ausgefällt. Beim Abdunsten krystallisirt salzsaures Betaïn (LIEBREICH, *B.* 3, 161). — Die Elutionslauge der Melasse wird mit H_2SO_4 fast neutralisirt, zum dicken Syrup koncentrirt und durch Alkohol und die theoretische Menge H_2SO_4 ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es fällt salzsaures Betaïn heraus (FRÜHLING, SCHULZ, *B.* 10, 1070). — Betaïn krystallisirt aus Alkohol in grofsen Krystallen. Aus der alkoholischen Lösung wird es, durch Aether, in Blättchen gefällt. Verliert bei 100° oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid $(CH_3)_3N\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle O$. Betaïn zerfliefst an der Luft. Eine bei 25° gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8 % Betaïn (SCH., *B.* 2, 293). — Chromsäure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt Trimethylamin auf. Einsäurige Base. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Monokline Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.HgCl_2$. Dünne, quadratische Täfelchen; äufserst löslich in Wasser und Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ). — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Federförmige Krystalle (L.). — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$. Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). — $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$. Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, *B.* 2, 167). — $C_5H_{11}NO_2.HJ.J_2$ (?). Wird durch Fällen, mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff, in braunen Nadeln erhalten (GRIESS). — $C_5H_{11}NO_2.KJ + 2H_2O$. Wird direkt bei der Einwirkung von $CH_3J + KOH$ auf Glycin erhalten (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 351). Grofse, glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Wasserverlust bei 138—139°; die wasserfreie Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 226°. — $4C_5H_{11}NO_2.3HJ + 2BiJ_3$. Orangegelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, *A.* 210, 318). — $(C_5H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$. Zerfliefsliche, rhombische Täfelchen (aus absolutem Alkohol) (H., M.).

Methylesterjodid $J.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Glycinsilber und Methyljodid (KRAUT, *A.* 182, 180).

Muscarin $C_5H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CHO + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Neben Cholin im Fliegenschwamm (SCHMIEDEBERG, KOPPE, *J.* 1870, 875). — *Bildung.* Beim Oxydiren von Cholin $C_5H_{15}NO_2$ oder besser dessen Platindoppelsalzes mit koncentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). — *Darstellung.* Der durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfliefst und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, *J.* 1876, 803). — Zerfliefsliche, alkalisch reagirende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes, narkotisches Gift. — $(C_5H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Schwer löslich. — $C_5H_{14}NO_2Cl.AuCl_3$. Ist in Wasser schwerer löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Aethylglycin $C_4H_9NO_2 = NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von

Chloressigsäure mit überschüssigem wässerigen Aethylamin, neben Aethyldiglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 129, 35; 132, 1). — *Darstellung.* Man sättigt Aethylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht zwölf Stunden lang, verdampft mit $Pb(OH)_2$ zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Blei. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch H_2S das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit $Cu(HO)_2$, dampft ein und fällt mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisirt in zerfließlichen Blättern. Schmilzt über 160° unter Zersetzung. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2 + 4H_2O$. Blaue, schief-rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_4H_9NO_2.HCl$. Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen 180°. Sublimirt langsam bei 200°. — $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$. Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.HgCl_2 + xH_2O$, sehr löslich in Wasser oder Alkohol. — $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

Diäthylglycin $C_6H_{13}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin (HEINTZ, *A.* 140, 217). — Zerfließliche Rhomboëder, in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter 100°. — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 4H_2O$. Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, *A.* 145, 222). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangerothe Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich, schmilzt etwas über 100°.

Aethylester $C_8H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Aethyljodid (KRAUT, *A.* 182, 176). — Flüssig. Siedep.: 177° (kor.); spec. Gew. = 0,919 bei 15°. Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Geht mit Aethyljodid bei 100° in das Jodid des Triäthylglycinäthylesters über. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Kurze, monokline Prismen. — $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$. Rothe, feine Nadeln (KRAUT, *A.* 210, 317).

Triäthylglycin $C_8H_{17}NO_2 = \overset{(C_2H_5)_3N.CH_2}{\underset{O\text{-}CO}{|\quad|}}$. *Bildung.* Aus Triäthylamin und Chloressigsäure (HOFMANN, *J.* 1862, 333). — *Darstellung.* Triäthylamin (2 Mol.) und (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester werden 12 Stunden lang auf 70—80° erhitzt, hierauf der Röhreninhalt erst mit Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch H_2SO_4 ausgefällt. Es bleibt salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch Ag_2O die freie Base dargestellt werden kann (BRÜHL, *A.* 177, 201). — Sehr zerfließliche, krystallinische Masse. Siedet unter Zersetzung und Abscheidung von Triäthylamin bei 210—220°. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Monokline Prismen (KRAUT, *A.* 182, 175). — $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$ (H.). — $(C_8H_{17}NO_2)_2.HJ$. In Wasser äußerst löslich. — $C_8N_{17}NO_2HJ$. Hochorangegelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, *A.* 210, 318). — $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$. Hochorangegelbe, tetragonale (?) Tafeln (KRAUT). — $C_8H_{17}NO_2.HNO_3$. Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorid des **Aethylesters** $ClN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigsäureäthylester (HOFMANN). Es ist eine klebrige Masse, aus deren Lösung $PtCl_4$ das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallisirende Salz $(C_{10}H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$ fällt. Durch H_2S erhält man hieraus das Chlorid $C_{10}H_{22}NCl$ — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich. Durch Silberoxyd zerfällt es in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. — $C_{10}H_{22}NO_2.Cl.AuCl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Das Jodid des Esters $JN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodid auf Glycinsilber (KRAUT, *A.* 182, 172). Beim Kochen mit Baryt zerfällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

Acetylglycin (Acetursäure) $C_4H_7NO_3 = (C_2H_3O)HN.CH_2.CO_2.H$. *Bildung.* Aus Acetamid und Chloressigsäure bei 150° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 79). Beim Kochen von, in Aether vertheiltem, Acetylchlorid mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 105), neben anderen Produkten (CURTIUS, *B.* 17, 1665). Wird leichter dargestellt durch vierstündiges Kochen von 40 Thln. Glycin mit 60 Thln. Essigsäureanhydrid und 250 Thln. Benzol (CURTIUS, *B.* 17, 1664). Man verjagt das Benzol und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Lange, speerförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 206° (C.). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,7 Thle. Ziemlich löslich in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in Glycin und Essigsäure. Mit KClO entsteht Acetylglykolsäure $C_2H_3O_2.CH_2.CO_2H$. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt und durch Phenol und KClO blau.

Salze: CURTIUS, *B.* 17, 1668. — $NH_4.C_4H_6NO_3 + H_2O$. Nadeln oder grofse schmale Tafeln. Verliert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung gallertartig zurück. Ueberschichtet man es dann mit verdünntem Weingeist, so krystallisirt es, nach längerer Zeit, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. — $Tl\bar{A} + 2H_2O$ (?). Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Himmelblaue Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Verliert bei 105° $3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln, giebt aber an Wasser alle Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz.

Methylester $C_5H_9NO_3 = C_4H_6NO_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (CURTIUS, *B.* 17, 1672). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Aether) .Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 254° bei 712 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich schwer in kochendem Aether. Wird durch Alkalien und Säuren leicht verseift. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylester $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (CURTIUS, *B.* 17, 1672). Auch aus der Säure und Alkohol mit HCl, bei 40°. — Lange, rechtwinkelige, trimetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Der völlig reine Ester siedet unzersetzt bei 260° bei 712 mm. Enthält der Ester Beimengungen, oder wird er längere Zeit auf 240—250° erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Acetamid. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

Guanidinessigsäure (Glykocyamin) $C_3H_7N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Eine wässerige, mit etwas NH_3 versetzte Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STRECKER, *J.* 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 17, 477). $2C_2H_5NO_2 + (CH_6N_3)_2CO_3 = 2C_3H_7N_3O_2 + (NH_4)_2CO_3$. — Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (St.), in 227 Thln. Wasser von 14,5° (N., S.), löslicher in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $C_3H_7N_3O_2.HCl$. Rhomboïdale Prismen. Zerfällt bei 160° in H_2O und salzsaures Glykocyamidin $C_3H_5N_3O.HCl$. — $(C_3H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$.

$(C_3H_6N_3O_2)_2Cu$. Hellblauer Niederschlag.

Glykocyamidin $C_3H_5N_3O = NH:C\langle{NH.CO \atop NH.CH_2}$. *Bildung.* Siehe Glykocyamin. — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit $Pb(OH)_2$ erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit $ZnCl_2$ eine schwerlösliche, nadelförmige Verbindung (STRECKER).

$C_3H_5N_3O.HCl$. Leicht löslich in H_2O. — $(C_3H_5N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Methylguanidinessigsäure (Kreatin) $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH_2.CO_2H + H_2O$. *Vorkommen.* Im Muskelsafte der Säugethiere (CHEVREUL, *Berzel. Jahresb.* 13, 382), Vögel, Amphibien, Fische. (Pferdefleisch hält 0,070%, Hühnerfleisch 0,35% Kreatin.) (LIEBIG, *A.* 62, 282; vgl. GREGORY, *A.* 64, 100; SCHLOSSBERGER, *A.* 66, 80; PRICE, *A.* 76, 362.) Im Blut (VOIT). Im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER, *J.* 1857, 543), sehr wenig im Gehirn des Menschen und nicht in dem des Ochsen (MÜLLER, *A.* 103, 342). Verbreitung des Kreatins (Kreatinins und Harnstoffs) im Organismus der Thiere: VOIT, *J.* 1867, 791. — *Bildung.* Eine gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen NH_3 versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, *J.* 1868, 686); man erhitzt Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf 100° (VOLHARD, *Z.* 1869, 318). — *Darstellung.* 1 Thl. Fleischextrakt wird (in Portionen zu 40 g) in 20 Thln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem Ueberschuss gefällt, das Filtrat mit H_2S entbleit und bis auf 1 Thl. abgedampft (MULDER, MOUTHAAN, *Z.* 1869, 341). Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit Weingeist von 88% und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Monokline Prismen; verlieren bei 100° das Krystallwasser. Löslich in 74,4 Thln. Wasser bei 18°, in 9410 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (LIEBIG), unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 294). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Ammoniak und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit HgO und H_2O, in Oxalsäure und Methylguanidin. Entwickelt mit wässeriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) genau $1\frac{1}{2}$ Atom Stickstoff (HEINRICH, in *Sachsse*, Phytochem. Untersuch. Leipzig 1880, S. 107) und mit einer alkalischen Lösung von NaBrO zwei Atome Stickstoff (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 17). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht das Kreatin in Kreatinin über. Ebenso wirkt Chlorzinklösung (DESSAIGNES,

J. 1857, 544). Auch bei 3—4tägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, *Fr.* 2, 33).

Reaktionen auf Kreatin mit $AgNO_3$ oder $HgCl_2$ und KHO: ENGEL, *J.* 1874, 839.

$C_4H_9N_3O_2.ZnCl_2$. Krystalle. Zerfällt beim Lösen in heifsem Wasser in Kreatin und $ZnCl_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 300). — $C_4H_9N_3O_2.CdCl_2.2H_2O$. *Darstellung.* Kreatin wird in eine koncentrirte, auf 50° erwärmte Lösung von reinem $CdCl_2$ eingetragen (NEUBAUER). — Grofse Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. — $Hg.C_4H_7N_3O_2$. *Darstellung.* Aus Kreatin, Kalilauge und $HgCl_2$ bei 0—5°. — Leicht reducirbarer Niederschlag (ENGEL, *B.* 8, 546). — Die Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden durch Verdunsten bei 30° erhalten (DESSAIGNES, *A.* 92, 409). — $HNO_3.C_4H_9N_3O_2$. Dicke Prismen. — Die Salze $C_4H_9N_3O_2.HCl$ und $H_2SO_4(C_4H_9N_3O_2)_2$ krystallisiren in Prismen und sind leichter löslich als das Nitrat.

Kreatinin $C_4H_7N_3O = NH:C\begin{cases} NH - CO \\ N(CH_3).CH_2 \end{cases}$. *Vorkommen.* Normal im Menschenharn (LIEBIG, *A.* 62, 303, 324; vgl. PETTENKOFER, *A.* 52, 97; HEINTZ, *P.* 62, 602; *A.* 68, 361). In 24 Stunden werden etwa 1,12 g abgeschieden (NEUBAUER, *A.* 119, 39). Im Hundeharn bei magerer Kost (täglich) 0,5 g, bei starker Fleischfütterung 4,9 g (VOIT, *J.* 1867, 792). Findet sich nicht im Fleische der Hausthiere, wohl aber im Fleische verschiedener Fische (KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 344). — *Bildung.* Aus Kreatin beim Behandeln mit Mineralsäuren. — *Darstellung.* Aus Harn. 1. Harn wird rasch auf $^1/_{10}$ Vol. abgedampft, dann mit $CaCl_2$ und Aetzkalk gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und bei gelinder Wärme verdunstet, zur Abscheidung des Kochsalzes. Die Mutterlauge versetzt man mit $^1/_{30}$ Vol. sehr koncentrirter, säurefreier Chlorzinklösung, filtrirt nach 3—4 Wochen und digerirt den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit $Pb(HO)_2$. Das Filtrat wird verdunstet und das Kreatinin vom gebildeten Kreatin, durch Auskochen mit Alkohol, getrennt (NEUBAUER). — 2. Der auf $^1/_4$ Vol. verdampfte Harn wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Soda oder H_2S entbleit und die vom Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure (resp. Soda) neutralisirt und mit koncentrirter Sublimatlösung gefällt. Den Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit H_2S, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdampft. Das auskrystallisirende salzsaure Kreatinin wird aus starkem Alkohol umkrystallisirt (MALY, *A.* 159, 279). — Aus Kreatin. Man verdampft die Lösung von 1 Thle. Kreatin in 1 Vitriolöl und 3 Thln. H_2O auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit H_2O und $BaCO_3$ (LIEBIG).

Quantitative Bestimmung im Harn: NEUBAUER, *A.* 119, 35.

Monokline Säulen, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei 16°, viel leichter in heifsem. Löslich in 102 Thln. absolutem Alkohol bei 16° (LIEBIG). Reagirt schwach alkalisch (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Geht bei längerem Stehen mit NH_3 (DESSAIGNES, *J.* 1857, 543) oder Kalkmilch (LIEBIG, *A.* 108, 355) in Kreatin über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100°, in Ammoniak und Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2$ (NEUBAUER, *A.* 137, 289). Verhält sich gegen HgO wie Kreatin. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und Methylguanidin oxydirt. Liefert mit salpetriger Säure Nitrosokreatinin.

Reaktionen auf Kreatinin. 1. Eine verdünnte wässerige Kreatininlösung wird mit Soda übersättigt, Seignettesalz und wenig Kupfervitriol zugegeben und auf 50—60° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weifse Flocken von Kreatininkupferoxydul ab. Reducirende Substanzen (Glykose) befördern die Abscheidung des Niederschlages (MASCHKE, *Fr.* 17, 134). Bei 90—100° reducirt 1 Mol. Kreatinin etwa $^3/_4$ Mol. CuO aus FEHLING'scher Lösung; dabei bleibt das gebildete Kupferoxydul meist in Lösung (WORM-MÜLLER, *J. Th.* 1881, 76). Reines Kreatinin löst kein CuO, in Gegenwart von Alkali (W.-M.). — 2. Beim Versetzen einer Kreatininlösung mit sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und dann mit wenig verdünnter Natronlauge tritt eine rubinrothe Färbung ein (empfindlich) (WEYL, *B.* 11, 2175). Die Lösung wird bald gelb; säuert man sie dann mit Essigsäure an und erhitzt, so wird sie grünlich und zuletzt dauernd blau (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133).

Salze: LIEBIG, *A.* 62, 308; NEUBAUER, *A.* 119, 42; 120, 262. — $C_4H_7N_3O.HCl$. Säulen, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (HEINTZ, *J.* 1847/48, 883). Feine Nadeln oder monokline Säulen. Löslich in 53,8 Thln. Wasser bei 15° und in 27,74 Thln. bei 100° (LOEBE, *J.* 1861, 788); löslich in 5743 Thln. Alkohol von 87% und in 9217 Thln. Alkohol von 90% bei 15—20° (NEUBAUER). Löst sich leicht in Salzsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.ZnCl_2$. Grofse Krystalle. In Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Natriumacetat fällt aus ihrer Lösung wieder $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$ (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.CdCl_2$. Säulen, etwas löslicher als

die Zinkverbindung (N.). — $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Säulen; leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (L.). — $C_4H_7N_3O.HCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol (HOPPE, siehe dessen physiol.-pathol. Analyse. 4. Aufl., 179). — $C_4H_7N_3O.HJ$. Grofse Krystalle; ungemein löslich in Wasser und Alkohol (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.HgO.Hg(NO_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag aus koncentrirter Kreatininlösung und koncentrirtem $Hg(NO_3)_2$. Wenig löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser. Daraus in Nadeln krystallisirend (N.). — $C_4H_7N_3O.AgNO_3$. Kugel- und warzenförmige Nadelaggregate (N.). — $(C_4H_7N_3O)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt aus Weingeist in quadratischen Tafeln (L.).

Nitrosokreatinin (?) $C_4H_8N_4O_2$ $\left(\text{oder } C_4H_6N_4O_2 = N(NO):C\langle{}^{NH - CH_2}_{N(CH_3).CO}\right)$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen beim Sättigen einer koncentrirten wässerigen Kreatininlösung mit salpetriger Säure (DESSAIGNES, *A.* 97, 341; MÄRCKER, *A.* 133, 305). Durch NH_3 wird, aus dem Produkte der Einwirkung, die α-Base gefällt. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen die β-Base, welche man aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

α-Nitrosokreatinin. Krystallpulver; in kaltem Wasser sehr schwer löslich und noch weniger in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zerzetzung bei 210°. Aus der geschmolzenen Masse zieht HCl eine einsäurige Base $C_7H_{12}N_{10}O_2$ (?) aus. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in NH_4Cl, Oxalsäure und Methylparabansäure. $C_4H_8N_4O_2 + H_2O = 2NH_3 + C_4H_4N_2O_3$. Mit Brom entsteht ein indifferenter Körper $C_4H_7BrN_4O_2$ (?), der in Nadeln krystallisirt und leicht löslich in Wasser ist. Durch Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit C_2H_5J auf 160° und Behandeln des krystallisirten Produktes mit Ag_2O wurden einmal äufserst leicht lösliche Nadeln einer Base $C_4H_9NO_4$ erhalten, die bei 152° schmolzen (M.).

$C_4H_8N_4O_2.HCl$. Säulen oder Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, ziemlich lösliche Krystalle (D.); konnte von M. nicht erhalten werden. — $C_4H_8N_4O_2.HNO_3$. Grofse rhombische Tafeln, in Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz; fast unlöslich in Alkohol oder Aether.

β-Nitrosokreatinin. Kugelförmige Warzen, in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht löslich. Schmilzt unzersetzt bei 195°.

$C_4H_8N_4O_2.HCl$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. — $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Täfelchen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether.

Aethylkreatinin $C_6H_{11}N_3O = N(C_2H_5):C\langle{}^{NH.CO}_{N(CH_3).CH_2}$. *Bildung.* 4 g C_2H_5J, 5,5 g Kreatinin und 5 g absoluter Alkohol werden einige Stunden auf 100° erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle $C_6H_{11}N_3O.HJ$ werden mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gewaschen. Gelöst bleibt Jodwasserstoffkreatinin (NEUBAUER, *A.* 119, 50; 120, 257). — Das freie Aethylkreatinin $C_6H_{13}N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$, aus dem Hydrojodid und Ag_2O bereitet, krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$ verlieren. Löst sich äufserst leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Geht beim Erhitzen mit Alkohol und C_2H_5J wieder in das Hydrojodid $C_6H_{12}N_3OJ$ über.

$C_6H_{12}N_3O.Cl$. Nadeln; ungemein löslich in Alkohol und H_2O, nicht in Aether. — $(C_6H_{12}N_3O.Cl)_2PtCl_4$. Säulen; in Wasser sehr leicht löslich. — $C_6H_{12}N_3O.J$. Lange Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

Glykolylmethylguanidin $C_4H_{11}N_3O_3 = (NH_2)_2.C:N(CH_3)\langle{}^{OH}_{CH_2.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf 120° (HUPPERT, *B.* 4, 879). Man kocht das Produkt mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei mit H_2S. — Rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit gasförmigem HCl zu $C_4H_{11}N_3O_3.HCl$. Diese Verbindung verliert beim Erhitzen im HCl-Strome auf 100° $\frac{1}{2}H_2O$. — $(C_4H_{11}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. — $C_4H_{11}N_3O_3.Ag_2O$ (?). Schwer löslich.

Diglykolamidsäure $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triglykolamidsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 257). — *Darstellung.* Chloressigsäure wird in 12—15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10—12 Stunden lang gekocht. Der meiste Salmiak wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit koncentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit NH_3 schwach übersättigt und mit $ZnCO_3$ bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures

Zink: er wird durch H_2S zerlegt. Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin und $ZnCl_2$ in Lösung (HEINTZ, *A.* 145, 49). Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure auf 190—200° erhitzt (HEINTZ, *A.* 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol oder Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze: HEINTZ, *A.* 124, 297. — $NH_4.C_4H_6NO_4$. Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_4H_5NO_4$. Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äufserst schwer löslich. — $Pb.C_4H_5NO_4$. Feine Nadeln (HEINTZ, *A.* 156, 54). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 2H_2O$. Tiefblaue, kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Verbindungen mit Säuren: HEINTZ, *A.* 136, 213. — $HCl.C_4H_7NO_4$. Rechtwinklige Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $HNO_3.C_4H_7NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $H_2SO_4.(C_4H_7NO_4)_2$. Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in $H_2SO_4.C_4H_7NO_4$ und freie Diglykolamidsäure. — $C_4H_6AgNO_4.AgNO_3 + 4H_2O$. Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, *A.* 156, 51).

Nitrosodiglykolamidsäure $C_4H_6N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Diglykolamidsäure und salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 138, 300). — *Darstellung.* In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ca.C_4H_4N_2O_5 + H_2O$ (bei 180°) Mikroskopische Nadeln, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba.C_4H_4N_2O_5$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heifsen Lösung krystallisirt das Salz $Ba.C_4H_4N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ in Krusten. In Wasser schwer löslich. — $Ag_2.C_4H_4N_2O_5$. Prismen, in heifsem Wasser schwer löslich.

Aethyldiglykolamidsäure $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)N.(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin (s. d.) (HEINTZ, *A.* 132, 1). — *Darstellung* (s. S. 954). Das Bleisalz wird mit H_2S zerlegt, die freie Säure mit $Cu(HO)_2$ gesättigt und das Kupfersalz mit H_2S behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. — $Cu.C_6H_9NO_4$. Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

Diäthylester $C_{10}H_{19}NO_4 = C_6H_9NO_4.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus diglykolamidsaurem Silber und C_2H_5J, theils frei, theils als Jodür (HEINTZ, *A.* 145, 229). Letzteres wird durch Ag_2O zerlegt. — Oel; Siedep.: 200—220°; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

Triglykolamidsäure $C_6H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, *A.* 122, 269). — *Darstellung.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 957), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, *A* 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,1338 Thle. Säure. Dreibasische Säure, verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, *A.* 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in NH_3, CO_2, $NH(CH_3)_2$ u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei 190—200° in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

Salze: LÜDDECKE. — $(NH_4)_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. *Bildung.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in NH_3 im Wasserbade und Ueberschichten der koncentrirten Lösung mit Alkohol (H). — Zolllange Nadeln. — $K_2.C_6H_7NO_6 + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. — $Ba.C_6H_7NO_6 + H_2O$. Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. — $Ba_3(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$. Entsteht aus dem zweibasischen Salze durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich, geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. — $Pb.C_6H_7NO_6 + 2H_2O$. Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. — $Pb_3.(C_6H_6NO_6)_2$. Blättchen. — $Ag_3.C_6H_6NO_6$. Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

Triäthylester $C_{12}H_{21}NO_6 = C_6H_6NO_6(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HEINTZ, *A.* 140, 264). — Dickes Oel; siedet bei 280—290° nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Glykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Vorkommen.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindsgalle (neben Taurocholsäure). — *Darstellung.* Man übergiefst frische Rindsgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und giebt,

auf je 20 ccm Galle, je 1 ccm koncentrirte reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER, *J. pr.* [2] 10, 267; 19, 312; 25, 97). Nach EMICH (*M.* 3, 326) verdunstet man die Galle zur Trockene, zieht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand in der 10—15 fachen Menge Wasser auf. Man fügt Benzol hinzu und dann auf je 1 l Galle 40 ccm koncentrirte Salzsäure und schüttelt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Ochsengalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist (von 90%) extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt. Man filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORUP, *A.* 157, 286).

Sehr feine Nadeln. 1000 Thle. kaltes Wasser lösen 3,3 Thle., und 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 8,3 Thle. Säure. Aeufserst leicht löslich in Alkohol (STRECKER). Wasser löst bei 20° 0,033%; bei 60° 0,102; bei 80° 0,235; bei 100° 0,85% Glykocholsäure (EMICH). Es löst bei 20° Alkohol von 1% 0,035%; von 2% 0,049; von 10% 0,1; von 20% 0,275; von 30%; 1,674; von 50% 27,53% Glykolsäure. Bei 20° lösen 1000 Thle.: Aether 0,93 Thle.; Benzol 0,09; $CHCl_3$ 0,11 Thle. Säure (EMICH). Bei 20° lösen 1000 Thle. einprocentiger (wässeriger) Taurocholsäurelösung 0,56 Thle., fünfprocentige Taurocholsäurelösung 3,7 Thle. und zehnprocentige Taurocholsäurelösung 6,9 Thle. Glykocholsäure. Schmelzp.: 132 bis 134° (EMICH). Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 261). Geht durch Erhitzen oberhalb 140° in Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$ über. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung koncentrirter Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycin und Cholsäure ein (STRECKER, *A.* 67, 9) $C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$. Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. Einbasische Säure. Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (STRECKER). Die freie, in Wasser oder Alkohol vertheilte Säure läfst sich mit Natron (und Corallin) titriren (EMICH). — Glykocholsäure wirkt antiseptisch, doch schwächer als Taurocholsäure (EMICH, *M.* 4, 108).

$Na.C_{26}H_{42}NO_6$ (bei 100°). Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen (STAEDELER, *J.* 1857, 562) Aether in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle"). Aus wässeriger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 39 Thle. Salz. — $Ba(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 100°). Amorph. 1000 Thle. Wasser von 15° lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. — $Pb(C_{26}H_{42}NO_6)_2$ (bei 130°). Cholsaure Alkalien (aber nicht die freie Säure) werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

Aethylester $C_{28}H_{47}NO_6 = C_{26}H_{42}NO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Durch zweitägiges Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Glykocholsäure im Rohr (SPRINGER, *Am.* 1, 182). — Dunkelbraun. Spec. Gew. = 0,901. Wird von Wasser allmählich verseift.

Paraglykocholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$. *Bildung.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (STRECKER, *A.* 65, 12). Schmelzp.: 183—184° (EMICH, *M.* 3, 341). Schmeckt sehr bitter.

Glykocholonsäure $C_{26}H_{41}NO_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit koncentrirter Salzsäure (STRECKER, *A.* 67, 26). Beim Erhitzen der Glykocholsäure oberhalb 140° (STR.). — Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (STRECKER, *A.* 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycin und Cholsäure, resp. Dyslysin. — $Na.C_{26}H_{40}NO_5$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol (MULDER, *J.* 1847/48, 907).

Glykodyslysin $C_{26}H_{39}NO_4$. *Bildung.* Bei 12—24stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Glycin und Cholsäure auf 190—200°, auch beim Erhitzen von Glykocholsäure auf 190—200°(?) (LANG, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alko-

holischem Kali, beim Kochen, nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

Hyoglykocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$. *Vorkommen.* An Natron gebunden, neben wenig hyotaurocholsaurem Natrium, in der Schweinegalle (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 205). — *Darstellung.* Man löst Glaubersalz in frischer Schweinegalle, filtrirt das gefällte hyoglykocholsaure Natrium ab, wäscht mit koncentrirter Glaubersalzlösung, trocknet und zieht mit absolutem Alkohol aus. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle und fällt mit Aether. Die Lösung des Natriumsalzes giebt, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, einen harzigen Niederschlag von Hyoglykocholsäure, den man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt.

Harz, leicht löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether. Schmilzt unter Wasser. Rechtsdrehend; das Natriumsalz ist inaktiv (HOPPE, *J.* 1858, 568). Zerfällt beim Kochen mit Kali in Glycin und Hyocholsäure. $C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4$. Geht beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$ über. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt fast mit allen Metallsalzen Niederschläge. Versetzt man eine Lösung des Natriumsalzes mit Kali, Natron, Ammoniak oder mit leicht löslichen Alkalisalzen, so entsteht ein Niederschlag, welcher stets das zur Fällung benutzte Alkali enthält. Mit Kali- oder Natronsalzen entstehen amorphe Niederschläge, mit Salmiak ein Niederschlag von mikroskopischen Nadeln (des Ammoniaksalzes).

$NH_4.C_{27}H_{42}NO_5$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, daraus durch Aether fällbar. Schwer löslich in Ammoniaksalzen. — $Na.C_{27}H_{42}NO_5$ (bei 110°). Amorph, sehr bitter schmeckend. — $K.C_{27}H_{42}NO_5$. Amorph. — $Ca(C_{27}H_{42}NO_5)_2$. Leicht löslich in Weingeist, aus dieser Lösung fällt CO_2 Calciumcarbonat. — $Ba(C_{27}H_{42}NO_5)_2$ (bei 110°). Etwas gelatinöser Niederschlag, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ag.C_{27}H_{42}NO_5$. Gallertartiger Niederschlag, wird beim Kochen flockig. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Bleizucker fällt aus dem Natriumsalz ein basisches Bleisalz, das sich leicht in Alkohol löst und daraus durch Aether gefällt wird.

Hyodyslysin $C_{25}H_{38}O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Hyoglykocholsäure mit koncentrirter Salzsäure (STRECKER, *A.* 70, 189). — Amorph. Ziemlich reichlich löslich in Aether, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in alkoholischem Kali.

Hyocholsäure $C_{25}H_{40}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, *A.* 70, 191). — Wird aus einer Auflösung der Salze, durch Mineralsäuren, harzartig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und den Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge.

$Ba(C_{25}H_{39}O_4)_2$. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

3. Amidopropionsäuren $C_3H_7NO_2$.

1. α-**Amidopropionsäure** (Alanin) $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29). Aus α-Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220). Aus α-Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit $Pb(OH)_2$ und entfernt das gelöste Blei durch H_2S (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei 17°, in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (ST.). Reagirt neutral, schmeckt stark süſs. Aus Alanin und Oxaläther entstehen α- und β-Oxaldiamidopropionsäureester $C_2O_2(NH.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)_2$ s. u.

Salze: STRECKER. — $2Pb(C_3H_6NO_2)_2 + Pb(HO)_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + H_2O$. Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_3H_6NO_2$. Gelbliche Nädelchen, leicht löslich in Wasser. — $HCl.(C_3H_7NO_2)_2$. Leicht lösliche Nadeln. — $HCl.C_3H_7NO_2$. Zerflieſslich. — $(C_3H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_3H_7NO_2$. Zerflieſsliche lange Nadeln.

Laktimid $C_3H_5NO = CH_3.CH\langle{NH \atop CO}$. *Bildung.* Alanin wird im Salzsäuregase auf 180—200° erwärmt (PREU, *A.* 134, 372). Es zerfällt dabei zum Theil in CO_2 und

Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und $Pb(OH)_2$ gekocht, die Lösung durch H_2S entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.: 275°; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

α-**Methylamidopropionsäure** $C_4H_9NO_2 = CH_3.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus (15 Thln.) *α*-Chlorpropionsäureester und (30 Thln.) gesättigtem Methylamin bei 120 bis 130° (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). Das Produkt wird destillirt und der Rückstand mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süfs. — Das Kupfersalz ist in Wasser sehr löslich und krystallisirt in dunkelblauen, rhombischen Prismen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Zerfliefsliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. — $(HCl.C_4H_9NO_2)_2.PtCl_4$. Honiggelbe, trikline Prismen. In kaltem H_2O nicht sehr löslich. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Monokline Prismen; Schmelzp.: 126°.

Das Chlorid des *α*-**Trimethylamidopropionsäureesters** $CH_3.CH[N(CH_3)_3Cl].CO_2.C_2H_5$ entsteht aus *α*-Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (BRÜHL, *B.* 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie *α*-Trimethylamidopropionsäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O$, welche sehr zerfliefsliche, neutral reagirende Krystalle bildet. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.HJ$. Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

α-**Aethylamidopropionsäure** $C_5H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.CH(NH.C_2H_5).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Aus *α*-Brompropionsäure und Aethylamin (DUVILLIER, *Bl.* 43, 615). — Monokline Krystalle. Löslich in 2 Thln. Wasser und in 50 Thln. Alkohol.

Oxaldiamidopropionsäurediäthylester $C_{12}H_{20}N_2O_6 = C_2O_2[NH.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von Alanin mit Oxaläther und 5—10% Alkohol (SCHIFF, *B.* 18, 490; vgl. *B.* 17, 403, 1033). Daneben entsteht eine amorphe Säure, welche beim Behandeln mit Alkohol und HCl ebenfalls die beiden Ester $C_{12}H_{20}N_2O_6$ liefert. Die beiden Ester werden durch fraktionnirtes Krystallisiren erst aus Aether und dann aus Alkohol getrennt.

α-Modifikation. Entsteht in kleinerer Menge als die *β*-Modifikation. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—154°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als die *β*-Modifikation. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und Alanin zerlegt.

β-Modifikation. Blätter. Schmelzp.: 125—127°. Verhält sich gegen HCl wie die *α*-Modifikation.

α-**Guanidinpropionsäure** (Alakreatin) $C_4H_9N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Koncentrirte wässerige Lösungen von Cyanamid und überschüssigem Alanin, mit wenig NH_3 versetzt, werden sich selbst überlassen (BAUMANN, *A.* 167, 83; vgl. SALKOWSKY, *B.* 6, 535). — Kleine prismatische Krystalle. Löslich in 12 Thln. H_2O bei 15°; kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 180° in Alakreatinin über. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Alanin. Quecksilberoxyd oxydirt zu Guanidin (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Alakreatinin $C_4H_7N_3O + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Alakreatin auf 180° oder besser durch Kochen desselben mit verdünnter H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 6, 1371). — Krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in kleinen rhomboëdrischen Krystallen, die wasserfrei sind. In Wasser viel leichter löslich als Alakreatin; ziemlich leicht löslich in Alkohol. — $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$. Schüppchen; löslich in 23 Thln. Wasser beim 20°; fast gar nicht in kaltem Alkohol.

Homokreatin $C_5H_{11}N_3O_2 = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus *α*-Methylamidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 253). — Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln, das Platindoppelsalz in Oktaëdern.

Didenlaktamidsäure (*α*-Imidopropionsäure) $C_6H_{11}NO_4 = NH[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde (HEINTZ, *A.* 160, 35; 165, 44). Das Produkt wurde mit $Pb(OH)_2$ gekocht, das Filtrat entbleit, koncentrirt und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamidsaures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. — $NH_4.C_6H_{10}NO_4$. Krystallisirt aus Alkohol in rechtwinkligen Täfelchen. — $Zn.C_6H_9NO_4$. Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. — $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$. — $Pb.C_6H_9NO_4$. Undeutlich krystallinisch. — $Cu.C_6H_9NO_4$ +

$3H_2O$. Blaue Körner, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. — $(C_6H_{11}NO_4)_2$. HCl. Kleine Nadeln.

Nitrosodidenlaktamidsäure $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO)[CH(CH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Aus Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_8N_2O_5 + 3H_2O$. Krystalle.

Beim Kochen von α-Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten ERLENMEYER, PASSAVANT (*A.* 200, 130) eine Dilaktamidsäure $C_6H_{11}NO_4$ als Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfliefsliches Kalksalz $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$ (bei 100°). E., P. geben der Säure die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ \dot{N}H_2.O \\ CH_3.\dot{C}H.\dot{C}O. \end{matrix}$$

Vielleicht ist das Salz: $Ca(C_6H_8NO_3)_2 + 2H_2O$ und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der α-Imidopropionsäure. $NH[CH(CH_3).CO_2H]_2$.

Nitrilopropionsäure $C_9H_{15}NO_6 = N[CH(CH_3).CO_2H]_3$. Das Hydrocyanaldin $C_9H_{12}N_4$ (S. 752) kann als das Nitril $N[CH(CH_3).CN]_3$ dieser Säure betrachtet werden (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 134).

2. **Sarkosinsäure** $C_3H_7NO_2$ (isomer mit Alanin). *Vorkommen.* Im rohen Schellack (HERTZ, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195°. Reagirt sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Das Silbersalz krystallisirt, das Ba- und Ca-Salz nicht.

3. **β-Amidopropionsäure** (β-Alanin) $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). Aus Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8. 1597). — *Darstellung.* 1 Thl. β-Jodpropionsäure und 20 Thle. koncentrirtes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. Dann wird mit PbO eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch H_2S entbleit und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man ab, löst sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung; zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süfs.

$Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 5H_2O$. Dunkelblaue, rhombische Prismen.

β-Guanidinpropionsäure $NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Amidopropionsäure, Cyanamid und wenig NH_3 (MULDER, *B.* 8, 1266). — Krystalle. Zerfällt erst bei 205—210° in Guanidin und Propionsäure (?). — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Sehr hygroskopische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, *B.* 9, 1905).

β-Dilaktamidsäure (β-Imidopropionsäure) $C_6H_{11}NO_4 = NH(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben β-Amidopropionsäure (HEINTZ, *A.* 156, 40). — Konnte von MULDER (*B.* 9, 1904) nicht erhalten werden. — *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung von NH_3 auf β-$C_3H_5JO_2$ wird mit PbO gekocht, die Lösung entbleit und mit Ag_2O neutralisirt. Das gefällte β-dilaktamidsaure Silber zerlegt man mit H_2S. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. — $Pb(C_6H_{10}NO_4)_2$. Sehr kleine, dünne Täfelchen. — $Ag_2.C_6H_9NO_4$. Fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_{10}NO_4 + AgNO_3 = Ag_2.C_6H_9NO_4.HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser.

4. Amidobuttersäuren $C_4H_9NO_2$.

1. **α-Amidobuttersäure** $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, *A. Spl.* 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol (SCH.). Schmeckt süfs.

Salze: SCHNEIDER. — $(C_4H_8NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$, in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heifsem Wasser (HEINTZ, *A.* 198, 65). — $Ag.C_4H_8NO_2$. Kleine Säulen. — $HCl.C_4H_9NO_2$. Spiefsige Krystalle. — $HNO_3.C_4H_9NO_2$. Nadeln.

Methylamidobuttersäure $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Brombuttersäure mit koncentrirtem wässerigem Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

$Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol.

$C_5H_{11}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt HCl bei 150°. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, äufserst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit $5H_2O$. — $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Grofse gelbe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Syrup.

Aethylamidobuttersäure $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleicht der Methylamidobuttersäure, ist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese.

$Cu(C_6H_{12}NO_2)_2 + 2H_2O$. Dunkelblaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

$C_6H_{13}NO_2.HCl$. Undeutliche sehr zerfliefsliche Krystalle. — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$. — $(C_6H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser.

α-Oxybutyrocyamin $C_5H_{11}N_3O_2 = CH_3.CH_2.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Aus α-Amidobuttersäure, Cyanamid und etwas Ammoniak (DUVILLIER, *J.* 1880, 420).

Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure über in

α-Oxybutyrocyamidin $C_5H_9N_3O + H_2O = CH_3.CH_2.CH\langle{NH.C(NH) \atop CO.NH}\rangle + H_2O$. Krystalle, die bei 150° wasserfrei werden. Ziemlich löslich in Alkohol.

α-Butyrkreatinin (Methylamido-α-Butyrocyamidin) $C_6H_{11}N_3O = C_2H_5.CH\langle{N(CH_3) \atop CO.NH}\rangle C:NH$. *Bildung.* Aus α-Methylamidobuttersäure, Cyanamid und etwas NH_3 (DUVILLIER, *Bl.* 39, 539). — Krystalle, löslich in NH_3.

Aethylamido-α-Butyrocyamidin $C_7H_{13}N_3O = CH_3.CH_2.CH\langle{N(C_2H_5).C:NH \atop CO——NH}$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von Cyanamid auf α-Aethylamidobuttersäure (DUVILLIER, *Bl.* 42, 265). — Durchsichtige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthylamidobuttersäure $C_8H_{17}NO_2 = CH_3.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Brombuttersäure und Diäthylamin in koncentrirten wässerigen Lösungen (DUVILLIER, *Bl.* 43, 615). — Krystallinisch. Schmelzp.: 135°. Zerfliefslich. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether.

2. **β-Amidobuttersäure** $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Digeriren von 1 Vol. β-Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. koncentrirtem alkoholischem Ammoniak bei 70—80° entsteht β-Amidobuttersäureamid, das beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat in NH_3 und β-amidobuttersaures Blei zerfällt (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Amidobuttersäure krystallisirt in äufserst zerfliefslichen Blättchen.

3. **α-Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf 150—160° (URECH, *A.* 164, 268). Entsteht in kleiner Menge, neben viel Amidodimethylpropionsäure, beim Kochen von Diacetonaminsulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g $K_2Cr_2O_7$, 300 g H_2O, 100 g H_2SO_4) (HEINTZ, *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetonamin und wässeriger Blausäure bei 120°, neben Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 343). Das Nitril entsteht beim Erwärmen von Blausäureaceton $(CH_3)_2.C(OH).CN$ (S. 799) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak (auf 50—60°) (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1971). — *Darstellung.* Man behandelt das Nitril erst mit koncentrirter Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). Man oxydirt Diacetonamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisirt den Rückstand mit Baryt und kocht ihn dann mit K_2CO_3. Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben Amidoisobuttersäure und K_2SO_4 ungelöst, während Amidodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man, durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung), das Kupfersalz dar (*A.* 198, 46). — Ziemlich grofse, süfsschmeckende, monokline Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether. Sublimirt gegen 220°, ohne zu schmelzen. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und Isopropylamin (?).

Salze: TIEMANN, FRIEDLÄNDER. — Die Alkalisalze sind sehr zerfliefslich. — $Mg.\bar{A}_2$. Zerfliefsliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu(C_4H_8NO_2)_2$. Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (HEINTZ).

— $Ag.C_4H_8NO_2$. Nadeln. — $HCl.C_4H_9NO_2 + 2H_2O$. Kurze Prismen (URECH). Krystallisirt auch wasserfrei (T., FR.).

4. **Piperidinsäure** $C_4H_9NO_2$ s. Piperidin $C_5H_{11}N$.

5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$.

1. α-**Amidovaleriansäure** $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Butyraldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure (LIPP, *A.* 211, 359). Beim Erhitzen von α-Bromvaleriansäure $CH_3.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H$ mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 130° (JUSLIN, *Bl.* 37, 4). Findet sich unter den Zersetzungsprodukten des Eiweifses durch Baryt (?) (SCHÜTZENBERGER, *A. ch.* [5] 16, 289). — *Darstellung.* Man versetzt 30 g krystallisirten Butyraldehydammoniaks, allmählich und unter Abkühlung, mit 45 g 30procentiger Blausäure und fügt dann das gleiche Volumen koncentrirte Salzsäure hinzu. Man kocht $^1/_2$ Stunde lang, verdunstet im Wasserbade, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das in Lösung gegangene Salz mit Ag_2O (LIPP).

Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol von 92 %). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (von 92 %), unlöslich in Aether. Schmeckt süfs.

Salze: LIPP. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Blaue, mikroskopische Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser; in heifsem nicht viel mehr als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Stark glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefst rasch an der Luft. Verliert bei 100° langsam 2 Mol. HCl. — $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$. Flache Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Zerfliefst nicht an der Luft. Verpufft beim Erhitzen.

Dieselbe (?) Amidovaleriansäure findet sich in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 353). Das Kupfersalz dieser Säure findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Kupfersalzes der Phenylamidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$ (s. d. Säure). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — Das Kupfersalz ist blau, krystallinisch, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_5H_{11}NO_2.HCl$. Kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. α-**Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, *A.* 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur isomer mit der synthetisch dargestellten Amidosäure.) — *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure — SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 105) mit konc. NH_3 im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, *A.* 139, 200); aus α-Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 326). Bei einstündigem Kochen von 6 g des entsprechenden Nitrils mit 2 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIPP, *A.* 205, 18). — Blättchen, aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Salze: FITTIG, CLARK. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$. Schuppen, schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Kugelige Krystallaggregate, in heifsem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. — $HCl.C_5H_{11}NO_2$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HNO_3.C_5H_{11}NO_2$. Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Methylamidoisovaleriansäure $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Bromisovaleriansäure mit wässeriger Methylaminlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 434). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt theilweise unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. — $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe, kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Aethylamidoisovaleriansäure $C_7H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskopische Nadeln. Kaum süfs schmeckend. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$ (bei 120°). Violette Krystallmasse. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. Undeutliche Krystalle.

Isoxyvalerocyamin $C_6H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Aus α-Amidoisovaleriansäure, Cyanamid und NH_3 (DUVILLIER). — Kleine Würfel; wenig

löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. Giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren

Isoxyvalerocyamidin $C_6H_{11}N_3O + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{NH.C(NH)}_{CO.NH} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 150° das Krystallwasser (DUVILLIER).

Isovalerkreatinin $C_7H_{13}N_3O = (CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{N(CH_3)}_{CO.NH}\rangle C:NH$. *Bildung.* Aus Methylamidoisovaleriansäure, Cyanamid und NH_3 (DUVILLIER, *B.* 39, 539). — Löslich in Alkohol.

3. β-**Amidoisovaleriansäure** (Amidodimethylpropionsäure) $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = (CH_3)_2.C(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Amidoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuremischung (HEINTZ, *A.* 198, 51). Beim Behandeln von β-Nitrosovaleriansäure mit Sn und HCl (BREDT, *B.* 15, 2320). — *Darstellung.* Siehe α-Amidoisobuttersäure. Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch H_2S. — Glasglänzende Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 217°. Beginnt bei 180° zu sublimiren. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Schmilzt gegen 120° und liefert beim Erhitzen Salmiak. — $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_{10}NO_2$. Körnige Krystalle. — $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ und einigen Tropfen NH_3. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem.

Imidodimethylessigdimethylpropionsäure $C_9H_{17}NO_4 = NH\langle{}^{C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H}_{C(CH_3)_2.CO_2H}$. *Bildung.* Bildet, neben wenig Amidodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chromsäurelösung auf Triacetonamin (HEINTZ, *A.* 198, 69). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetonamin, 35,2 g $K_2Cr_2O_7$, 20 ccm H_2SO_4 und 200 ccm H_2O, kocht die Flüssigkeit mit K_2CO_3, übersättigt das Filtrat schwach mit H_2SO_4 und lässt das meiste K_2SO_4 auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und fällt alles gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) aus. Endlich wird der Alkohol verjagt, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagirt und schmeckt sauer. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Amidoisobuttersäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, in Alkohol äufserst wenig löslich. — $C_9H_{17}NO_4.HCl$. Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$. — $K.C_9H_{16}NO_4 + 2H_2O$. — $Zn(C_9H_{16}NO_4)_2 + 6H_2O$. Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Zn.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. — $Cu.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$. Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. — $Ag.C_9H_{16}NO_4$. — $Ag.C_9H_{16}NO_4 + AgNO_3 + H_2O$. Feine Körner.

4. **Homopiperidinsäure** $C_5H_{11}NO_2$ s. Piperidin.

5. **Diamidovaleriansäure** s. Ornithursäure.

6. Amidocapronsäuren $C_6H_{13}NO_2$.

1. α-**Amidonormalcapronsäure** (Leucin) $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet im thierischen Organismus (FRERICHS, STÄDELER, *J.* 1856, 702): normal in der Milz, dem Pankreas, den Lymph- und Speicheldrüsen, der Schild- und Thymusdrüse (RADZIEJEWSKY, *Z.* 1866, 416), im Eiter (BÖDEKER, *J.* 1856, 713), im Gehirn (W. MÜLLER, *A.* 103, 145). In Krankheiten kommt das Leucin zuweilen in gröfserer Menge vor, in der Leber (FRERICHS, STÄDELER, *J.* 1854, 675; bei Typhus: STÄDELER, *J.* 1856, 708, bei Leukämie: E. SALKOWSKI, *J. Th.* 1880, 457, in der Leber und im Harn bei Variola und Typhus (VALENTINER, *J.* 1854, 675) und bei Phosphorvergiftung (SOTNITSCHEWSKI, *H.* 3, 391). In niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 538; Spinnen, Flusskrebs u. s. w.). Im Fliegenschwamm (H. LUDWIG, *J.* 1862, 516), im Saft der Wickenkeime (GORUP, *B.* 7, 146) und von Chenopodium album (REINSCH, *J.* 1863, 614; 1867, 531). In den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 385). In der Rübenmelasse (LIPPMANN, *B.* 17, 2837). — *Bildung.* Bei der Fäulniss von Albuminaten oder Leimsubstanzen (BOPP, *A.* 69, 20), beim Kochen von Albuminaten (BOPP), Horn (HINTERBERGER, *A.* 71, 75) oder Leimsubstanzen (ZOLLIKOFER,

A. 82, 174; KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen dieser Substanzen mit Aetzkali. Aus α-Bromcapronsäure und NH_3 (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 6). Das Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin begleitet. — *Darstellung.* Zwei Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit fünf Pfund H_2SO_4 und dreizehn Pfund H_2O, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht. Die noch heifse Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und das Filtrat bis auf zwölf Pfund abgedampft. Den noch in Lösung befindlichen Kalk fällt man mit Oxalsäure und koncentrirt das Filtrat. Das ausgeschiedene Leucin wird in viel heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tyrosin aus (SCHWANERT, *A.* 102, 222). — Zur Reinigung wird das Leucin in mäfsig verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtrirt vom PbS ab, neutralisirt mit H_2SO_4, verdampft zur Trockene und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus (GORUP, *A.* 118, 230). Oder: man krystallisirt das rohe Leucin aus ammoniakalischem Alkohol um (HUPPERT). — Man kocht 1 Thl. bei 100° getrocknetes Nackenband des Ochsen drei Stunden lang mit 2 Thln. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O. Ausbeute: 36—45%; Horn giebt nur 10% Leucin (ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596).

Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei 12° (HÜFNER), in 46 Thln. bei 18° (SCHULZE, *H.* 9, 254), in 1040 Thln. kaltem Alkohol (96%), in 800 Thln. heifsem Alkohol (98%) (ZOLLIKOFER), in 658 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,828; MULDER). Spec. Gew. = 1,293 bei 18° (ENGEL, VILMAIN, *B.* 8, 1368). Linksdrehend (LEWKOWITSCH, *B.* 17, 1439; vgl. MAUTHNER, *H.* 7, 223). Wird durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° (aber nicht durch Wasser allein bei 170—180°) inaktiv; in Berührung mit dem Pilz Penicillium glaucum wandelt sich das inaktive Leucin in ein aktives um, das in salzsaurer Lösung nach links dreht (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 18, 388). Leicht löslich in Salzsäure. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bei starkem Erhitzen schmilzt Leucin bei 170° unter Zersetzung und entwickelt NH_3, CO_2 und Amylamin (SCHWANERT). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Valeriansäure, H und NH_3 (LIEBIG, *A.* 57, 128). Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4 werden CO_2 und Valeronitril $C_4H_9.CN$ gebildet; bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd und NH_3 (LIEBIG, *A.* 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und NH_3 (NEUBAUER, *A.* 106, 59). Chlor, in mit Wasser angerührtes Leucin geleitet, bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril C_5H_8ClN und CO_2. Wird Chlor in eine kalische Lösung von Leucin geleitet, so entsteht Leucinsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° wird Leucin in NH_3 und Capronsäure gespalten (HÜFNER, *Z.* 1868, 391).

Reaktion auf Leucin. Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen damit einen ölartigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (SCHERER, *J.* 1857, 541).

$Hg(C_6H_{12}NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von HgO in wässeriger Leucinlösung (GÖSSMANN, *A.* 91, 134). — Körnige Massen und Lamellen. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt $Hg(NO_3)_2$ eine Fällung (STÄDELER, *A.* 116, 65). — $Pb(C_6H_{12}NO_2)_2 + H_2O$. Blättchen (STRECKER, *A.* 72, 90). — $Cu(C_6H_{12}NO_2)_2$. Blassblaue Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in 3045 Thln. kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (HOFMEISTER, *A.* 189, 16). — $HCl(C_6H_{13}NO_2)_2$. Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Leucin erhalten (SCHWANERT). — $HCl.C_6H_{13}NO_2$ (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 365). — $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (LIPPMANN). — $HNO_3.C_6H_{13}NO_2$. Nadeln; in Wasser äufserst löslich (LAURENT, GERHARDT; HÜFNER).

Anhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylamidocapronsäureanhydrid $(C_6H_{11}[C_7H_5O]NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100° (DESTREM, *Bl.* 30, 561). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Alkohol. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

Methylamidocapronsäure $C_7H_{15}NO_2 = CH_3.(CH_2)_3.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Darstellung.* Aus α-Bromcapronsäure und Methylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 29, 166). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser), perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Löst sich bei 11° in 9,8 Thln. Wasser und bei 13° in 43,7 Thln. Alkohol (von 44%). Schmeckt bitter. Verflüchtigt sich oberhalb 110°, ohne zu schmelzen. Reducirt nicht Silber- und Quecksilberoxydulsalze. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag. — $C_7H_{15}NO_2.HCl$. In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. — $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Blättchen. Löslich in 100—125 Thln. kalten Wassers; löslich in Alkohol.

Trimethylleucin $C_9H_{21}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_5H_{10}.CO_2H$. *Bildung.* Das Salz $C_9H_{19}NO_2KJ = JN(CH_3)_3.C_5H_{10}.CO_2K$ entsteht beim Behandeln von Leucin mit (3 Mol.) Methyljodid und (3 Mol.) Kalilauge (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 13, 353). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und nimmt den Rückstand in absoluten Alkohol auf. — Das freie Trimethylleucin, aus dem Jodid durch Ag_2O abgeschieden, reagirt stark alkalisch und zerfällt bei 120—130° in Trimethylamin, eine Säure $C_6H_{10}O_2$ und wenig Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$. — $(C_9H_{20}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Wird bei 100° wasserfrei. — $C_9H_{20}NO_2.Cl + AuCl_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{20}NO_2.J$ *Darstellung.* Das Salz $C_9H_{19}NO_2KJ$ wird mit einer Lösung von Jod in HJ gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Kleine Prismen. Schmilzt bei 191° unter Entwickelung von Trimethylamin. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $C_9H_{19}NO_2KJ$. Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt oberhalb 250° Trimethylamin.

α-**Aethylamidocapronsäure** $C_8H_{17}NO_2 = CH_3.(CH_2)_3.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus *α*-Bromcapronsäure und Aethylamin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 29, 172). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Löst sich bei 15° in 9,3 Thln. Wasser und bei 13° in 63,5 Thln. Alkohol (von 94 %). Viel leichter löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Aether. Sublimirt, bei starkem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. — $Cu.\bar{A}_2$. Krystallkrusten. Löslich in 100—125 Thln. Wasser, nicht viel mehr in heifsem. Löslich in Alkohol. — Das Hydrochlorid bildet Tafeln, die in Wasser äufserst leicht löslich sind. — $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Methylamido-*α*-Caprocyamidin $C_8H_{15}N_3O = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\langle{N(CH_3).C:NH \atop CO —— NH}$. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol (DUVILLIER, *Bl.* 40, 307).

2. *α*-**Amidoisobutylessigsäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure (LIMPRICHT, *A.* 94, 243). — *Darstellung.* Reines Isovaleraldehydammoniak (2 Thle.) und 1 Thl. wässerige Blausäure bleiben über Nacht stehen, dann wird überschüssige Salzsäure zugegeben und anhaltend gekocht (HÜFNER, *J. pr.* [2] 1, 10). — Gleicht in seinem Aeufseren und Verhalten ganz dem Leucin, löst sich aber erst in 117,5 Thln. Wasser bei 12°. Optisch-inaktiv (MAUTHNER, *H.* 7, 223). — Das Kupfersalz und die Salpetersäureverbindung ähneln den entsprechenden Verbindung des Leucins (HÜFNER).

Leucinimid $C_6H_{11}NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Leucin und Tyrosin, beim Kochen von Albuminaten mit verdünnter H_2SO_4 (LIMPRICHT, HESSE, *A.* 116, 201; ERLENMEYER, *A.* 119, 17) oder bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Albuminate (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 328). — Mikroskopische, rhombische Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem. Löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Aether. Schmilzt beim Erhitzen und sublimirt in charakteristisch wolliger Form. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung (THUDICHUM, *J.* 1870, 800).

Ein mit obigem offenbar isomeres Leucinimid erhielt KOHLER (*A.* 134, 369) beim Erhitzen von *α*-Amidoisobutylessigsäure im Salzsäurestrome auf 220—230°. Es entsteht auch, neben Benzoylleucin, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° (DESTREM, *Bl.* 30, 481). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, in Flocken sublimiren. In H_2O, NH_3, Kalilauge und verdünnten Säuren, auch beim Kochen, so gut wie unlöslich. Reichlich löslich in kochendem Alkohol.

3. **Amidodiäthylessigsäure** $(C_2H_5)_2.C(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Blausäurediäthylketon $(C_2H_5)_2.C(OH).CN$ mit (1 Mol.) Ammoniak (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1973). Um aus dem Nitril die Säure zu gewinnen, behandelt man das Nitril erst mit starker Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Hitze. — Derbe Tafeln und Prismen (aus Wasser). Sublimirt, bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Kupfersalz bildet violette Blättchen. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. — $C_6H_{13}NO_2.HCl$. Prismen.

7. Säuren $C_7H_{15}NO_2$.

1. *α*-**Amidoönanthsäure** $C_5H_{11}.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromönanthsäure und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HELMS, *B.* 8, 1168). — Sechsseitige Tafeln oder

ovale Blättchen. In kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem löslich, nicht in absolutem Alkohol. — $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$. Dunkelblau, amorph, in H_2O, NH_3 und Alkohol fast unlöslich. — $HCl.C_7H_{15}NO_2$. Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

2. **Coniinsäure** s. Coniin.

8. Amidocaprylsäure $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO_2H$.

Bildung. Aus Oenantholammoniak, HCN und HCl (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 344). — *Darstellung.* Oenantholammoniak wird mit dem gleichen Volumen wasserfreier Blausäure gemischt und nach 18 Stunden das vierfache Volumen zehnprocentiger HCl zugefügt. Man kocht 18 Stunden lang am Kühler, dampft auf dem Wasserbade bis auf $^1/_3$ ein und fällt mit NH_3. Die gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen, in 150—160 Thln. siedendem Wasser löslich, nur spurenweise in Alkohol oder Aether. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch H_2O zerlegt. — $Cu(C_8H_{16}NO_2)_2$. Blauer krystallinischer Niederschlag. — $HCl.C_8H_{17}NO_2$. Platte Nadeln. — $HNO_3.C_8H_{17}NO_2$. Monokline Krystalle. — $H_2SO_4(C_8H_{17}NO_2)_2$. Vierseitige Tafeln, wird äufserst leicht von Wasser zersetzt.

Imidocaprylsäure $C_{16}H_{31}NO_4 = \begin{matrix} C_6H_{13}.CH.NH_2.CH.C_6H_{13} \\ CO.O \quad CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Aus dem Nitril (s. u.) und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Imidocaprylimid (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 136). Aus dem Gemisch wird die Imidosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Kochende 20procentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauchender Salzsäure entstehen bei 180° Amidocaprylsäure und Oenanthol. — $Ca(C_{16}H_{30}NO_4)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Imid der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{30}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_{13}.CH.NH.CH.C_6H_{13} \\ CO.NH.CO \end{matrix}$. *Bildung.* Aus dem Nitril (s. u.) und koncentrirter Salzsäure bei 100°, neben der freien Imidosäure (ERLENMEYER, SIEGEL, *A.* 177, 139). — Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich in Alkohol oder Aether. — $HCl.C_{16}H_{30}N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Geht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über.

Nitril der Imidocaprylsäure $C_{16}H_{29}N_3$. *Bildung.* Aus Oenantholammoniak und Blausäure (s. Nitril der Amidocaprylsäure) (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 134). — $2C_7H_{14}O + 2CNH + NH_3 = C_{16}H_{29}N_3 + 2H_2O$. — Oel, erstarrt bei + 5 bis + 6° krystallinisch. In H_2O kaum löslich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit $AgNO_3$, in Oenanthol und AgCN und beim Kochen mit 20procentiger Salzsäure in Amidocaprylsäure, Oenanthol, Blausäure und Ameisensäure. — $HCl.C_{16}H_{29}N_3$. Krystalle, löslich in Alkohol; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

9. Amidoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$.

Bildung. Aus Nitroarachinsäure und $SnCl_2$ (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.: 59°. Wenig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.

C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Amidoakrylsäure $C_3H_5NO_2 = NH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus β-Chlorakrylsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 97).

D. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Amidoglykolsäure (Amidoglyoxylsäure) $C_2H_5NO_3 = OH.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak (BÖTTINGER, *A.* 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches beim Kochen mit Wasser CO_2 und NH_3 verliert. Es entsteht dabei eine syrupöse Amidosäure. Das Kalksalz dieser Amidosäure giebt beim Glühen mit Natronkalk Pyrrol. — $Ca(C_2H_4NO_3)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des Calciumglyoxylates (S. 571) liefernd (?). —

Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des amidoglyoxylsauren Ammoniaks scheidet, beim Stehen an der Luft, einen rothen Farbstoff als braunes Pulver ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, leichter in Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

2. Amidomilchsäuren $C_3H_7NO_3$.

1. **Serin** (α-Amidoäthylenmilchsäure?) $OH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei 24-stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim) $C_{15}H_{25}N_5O_8$ mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, *J. pr.* 96, 76). — *Darstellung.* Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7—8procentige Leimlösung entsteht, giebt $^1/_4$ Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit CaO übersättigt und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Erst krystallisiren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das Serin wird in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit NH_3 und kohlensaurem Ammoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drusen monokliner Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 779). Löslich in 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt. Wird von kochendem Barytwasser sehr schwer zersetzt unter Entwickelung von NH_3 (BAUMANN, *B.* 15, 1735).

$Cu(C_3H_6NO_3)_2$. Tiefblaue Krystalle. — $C_3H_7NO_3.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $C_3H_7NO_3.HNO_3$. Mikroskopische Nadeln.

2. **β-Amidomilchsäure** (Isoserin) $NH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Chlormilchsäureäthylester und Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Aus Oxyakrylsäure $C_3H_4O_3$ (und daher auch aus β-Chlormilchsäure) und konzentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 120° (MELIKOW, *B.* 13, 958, 1266; *Ж.* 13, 60; ERLENMEYER, *B.* 13, 1077). — Lange, dünne, monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 779). 1 Thl. löst sich in 65,35 Thln. Wasser von 20°; sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — Identisch mit Serin (?). Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. — $C_3H_7NO_3.HCl$. Nadeln (M.).

3. Amidooxybuttersäuren $C_4H_9NO_3$.

1. **Amidooxybuttersäure** $CH_3.C_2H_2(NH_2)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Methylglycidsäure $CH_3.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ und koncentrirtem Ammoniak bei 100° (MELIKOW, *Ж.* 16, 525). Man verdunstet die Lösung zur Krystallisation, kocht das ausgeschiedene Ammoniaksalz mit PbO und zerlegt das gebildete Bleisalz durch H_2S. — Schiefe Prismen. Schmeckt süfs. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 25,2 Thln. und bei 23° in 8,1 Thl. Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen und löst sich leicht in Wasser.

Methylamidooxybuttersäure $C_5H_{11}NO_3 = CH_3.C_2H_2(NH.CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus β-Methylglycidsäure und koncentrirter Methylaminlösung bei 100° (SELINSKY, *Ж.* 16, 687). — Krystalle. 1 Thl. Säure löst sich bei 12° in 1,8 Thln. Wasser.

2. **Amidooxyisobuttersäure** $C_4H_9NO_3 = CH_3.C(OH)(CH_2.NH_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Methylglycidsäure mit konc. NH_3, im Rohr, auf 100° (MELIKOW, *Ж.* 16, 534). — Mikroskopische Prismen. Schmeckt nicht süfs. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 182 Thln. Wasser. — Das in Nadeln krystallisirende Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser.

4. Amidosäure $C_7H_{15}NO_3$.

Amidotrimethyloxybuttersäure $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3,OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidotrimethylbutylaktid $C_7H_{13}NO_2$ (s. u.) mit Barythydrat (HEINTZ, *A.* 192, 329). Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete Lösung mit soviel $CuSO_4$, dass aller Baryt ausgefällt ist, und entzieht dem Niederschlag, durch viel kochendes Wasser, das Kupfersalz. Letzteres wird mit H_2S zerlegt. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heifsem nicht viel mehr als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$.

$Cu.C_7H_{13}NO_3 + 2H_2O$. Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei 140—145° in CuO und das Laktid $C_7H_{13}NO_2$. — $C_7H_{15}NO_3.HCl$. — $(C_7H_{15}NO_3)_2.H_2SO_4$. Krystalldrusen, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydrid (Amidotrimethylbutylaktid) $C_7H_{13}NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Blausäurediacetonamin $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$ mit rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt über 180°. In

Wasser ziemlich leicht löslich. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Amidotrimethyloxybuttersäure übergeführt. Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül HCl. Bei 100—110° entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. Mit salpetriger Säure entsteht Trimethyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3 = (OH)C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)\langle{O \atop CO}$, ein in grofsen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

E. Derivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Amidopyromekonsäure $C_5H_5NO_3 = NH_2.C_5H_3O_3$ s. S. 567.

F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

1. **Amidomalonsäure** $C_3H_5NO_4 = NH_2.CH(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man löst nitrosomalonsaures Kalium in 10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zerlegt den (nach einigen Augenblicken entstehenden) krystallinischen Niederschlag mit H_2S, unter Wasser. Die wässerige Lösung der freien Säure wird im Vakuum verdunstet (BAEYER, *A.* 131, 295).

Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässerige Lösung zerfällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und Glycin. $C_3H_3(NH_2)O_4 = CO_2 + C_2H_5NO_2$. Jod oxydirt die wässerige Lösung der Amidomalonsäure zu Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2$. Fällt aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln, aus koncentrirten, körnig-krystallinisch nieder.

2. **Amidobernsteinsäure** (Asparaginsäure) $C_4H_7NO_4 = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710). — *Bildung.* Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (PLISSON, *A. ch.* [2] 35, 175; 45, 315). Beim Kochen von Proteïnstoffen (Caseïn, Albumin u. s. w.) mit verdünnter Schwefelsäure (KREUSSLER, *J. pr.* 107, 239; RITTHAUSEN, *J. pr.* 107, 218) oder beim Behandeln derselben mit Brom (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 159, 325). Aus Caseïn mit Zinnchlorür und Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN. *A.* 169, 162). — *Darstellung.* 1. Aus Rübenmelasse. Man fällt mäfsig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat davon mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (SCHEIBLER, *Z.* 1866, 278). Zur Reinigung fällt man die warme, wässerige Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtrirt nach dem Erkalten und zerlegt den Niederschlag mit H_2S (HOFMEISTER, *A.* 189, 21). — 2. Aus Asparagin. Asparagin wird drei Stunden lang mit (2 Mol.) Salzsäure (119 g HCl im Liter) am Kühler gekocht und die Lösung mit (1 Mol.) Ammoniak (enthaltend 55 g NH_3 im Liter) versetzt (SCHIFF, *B.* 17, 2929; vgl. DESSAIGNES, *A.* 83, 83).

Rhombische Blättchen oder Säulen. Dreht die Polarisationsebene in wässeriger und schwach essigsaurer Lösung nach links (LANDOLT, *B.* 13, 2334), in stark saurer Lösung nach rechts (für die salpetersaure Lösung ist $[\alpha]_D = +25,16°$ LANDOLT, *Z.* 1870, 127), in alkalischer Lösung nach links (PASTEUR, *A.* 82, 324). Einfluſs von NH_3, NaOH, HCl, H_2SO_4 und Essigsäure auf das Drehungsvermögen: A. BECKER, *B.* 14, 1035. Löslich in 364 Thln. Wasser bei 11° (PASTEUR), nicht in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich:

bei	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
in Thln. Wasser	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	32,0	18,6

(GUARESCHI, *J.* 1876, 777). Löst sich in Salzlösungen viel leichter als in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich in der Lösung von 18 Thln. NH_4Cl in 55 Thln. Wasser (SCHIFF). Wird von salpetriger Säure in Aepfelsäure übergeführt. Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisiren der Säure mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch den Zusatz von freier Base gewonnen. Liefert beim Behandeln mit Kali und Methyljodid Fumarsäure. Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in Natron vermag 1 Mol. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER).

$Na.C_4H_6NO_4 + H_2O$. Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,2° 89,194 Thle. (P.) — $Ca.C_4H_5NO_4 + 4H_2O$. Prismen; verlieren durch CO_2 die Hälfte des Kalkes (D.). — $Ba.C_4H_5NO_4 + 3H_2O$. — $Ba(C_4H_6NO_4)_2 + 4H_2O$. — $Hg.C_4H_5N_2O_4$. — $Pb(C_4H_6NO_4)_2$ (BOURTON, PELOUZE, *A.* 6, 82). — $Pb.C_4H_5NO_4$ (P.). — $Cu.C_4H_5NO_4 + 4^1/_2H_2O$. Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN); löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochender verdünnter Essigsäure (HOFMEISTER). — $Ag.C_4H_6NO_4$. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — $C_4H_7NO_4.HCl$. Zerfliefsliche, rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). — $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$.

Monäthylester $C_6H_{11}NO_4 = C_4H_6NO_4.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus dem sauren Silbersalz und C_2H_5J (SCHAAL, *A.* 157, 25). — Krystalle.

Die Verbindung $(C_6H_{11}NO_4)_2.HCl = (C_4H_6NO_4.C_2H_5)_2.HCl$ entsteht beim Behandeln von Asparaginsäure mit Alkohol und HCl, in der Kälte (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°.

Diäthylester $C_8H_{15}NO_4 = C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Die Verbindung $C_8H_{15}NO_4.HCl$ entsteht beim Einleiten von HCl in eine kochende Lösung von Asparaginsäure in Weingeist (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — Aeufserst zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 95°. Liefert mit KNO_2 Diazobernsteinsäureester.

Beim Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäurestrome auf 120 bis 140° und zuletzt bis auf 200° erhielt SCHAAL einen in Wasser schwer löslichen Körper $C_{16}H_{14}N_4O_9$ ($= 4C_4H_7NO_4 - 7H_2O$) und einen in Wasser unlöslichen Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 6H_2O$ ($= 8C_4H_7NO_4 - 15H_2O$). Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen, beim Kochen mit Baryt, in Asparaginsäure über. Der Körper $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ hält, unterhalb 100°, $12H_2O$ (GAUTIER, *Bl.* 38, 68); Verhalten gegen NH_3: GRIMAUX, *Bl.* 42, 158. GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher Behandlung, den in Wasser unlöslichen Körper $C_8H_8N_2O_5$, und die in Wasser löslichen Körper $C_{12}H_{17}N_3O_{10}$ und $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$.

Inaktive Asparaginsäure. *Bildung.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure, Fumar- oder Maleïnsäure wird auf 180—200° erhitzt und der Rückstand (s. Fumarimid) mit Salzsäure gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432; WOLFF, *A.* 75, 293; PASTEUR, *A.* 82, 324). Beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Salzsäure auf 170 bis 180° (MICHAEL, WING, *B.* 17, 2984). — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln. Wasser bei 13,5° (PASTEUR). 1 Thl. löst sich bei 5° in 224,5 Thln. Wasser und bei 7° in 238 Thln. (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 279). Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt. — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle; 100 Thle. H_2O lösen bei 12,5° 83,8 Thle. desselben. — $Pb.C_4H_5NO_4$. — $Ag_2.C_4H_5NO_4$. — $C_4H_7NO_4.HCl$. Monokline Krystalle (P.).

Diamidobernsteinsäure $C_4H_8N_2O_4 = CO_2H.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verseifen des Diäthylesters (s. d.) mit absolutem Alkohol und etwas weniger als 2 Mol. KOH oder NaOH (CLAUS, HELPENSTEIN, *B.* 14, 626). Das erhaltene Salz überschichtet man mit Aether und giebt dann verdünnte HCl hinzu (CLAUS, *B.* 15, 1850). Wird die Säure durch viel koncentrirte HCl aus ihren Salzen abgeschieden, so wird statt der Diamidobernsteinsäure ein flockiges, in Aether unlösliches Kondensationsprodukt erhalten. — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 151°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$Pb.C_4H_6N_2O_4$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_8H_{16}N_2O_4 = C_4H_6N_2O_4.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen von Dibrombernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak (C., H.). — Rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 122°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromamidobernsteinsäure $C_4H_6BrNO_4 = C_2H_2Br(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäure (CLAUS, *B.* 15, 1850). — Kleine, sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, aus einem Krystallpulver bestehend.

3. Amidonormalbrenzweinsäure (Glutaminsäure) $C_5H_9NO_4 = NH_2.C_3H_5(CO_2H)_2$. *Vorkommen.* Das Amid dieser Säure findet sich im Runkelrübensaft (SCHULZE, *B.* 10, 85; SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 312). Daher auch in Runkelrübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 391) und in Wickenkeimlingen (GORUP, *B.* 10, 780).

Bildung. Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Caseïn mit Salzsäure und Zinnchlorür (aber nicht mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 157). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von 82% löslichen Bestandtheil

des Roggenbrotes) (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20—24 Stunden lang am Kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf $^2/_3$ eingedampft. Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch $PbCO_3$ und das Blei endlich durch H_2S. Beim Eindampfen krystallisirt erst Tyrosin, dann Glutaminsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 286; 1868, 528). Ausbeute: 25—30% (RITTHAUSEN, KREUSLER, *J. pr.* [2] 3, 314). — 500 g fettfreies Caseïn werden mit $1^1/_2$ Liter reiner (gewöhnlicher) Salzsäure übergossen, dazu 375 g krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Gemenge drei Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das zehnfache Vol. Wasser hinzugefügt, das Zinn durch H_2S ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach zwei Tagen abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, HABERMANN). Ausbeute: bis zu 29%.

Rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrische Krystalle (RATH, *J. pr.* 107, 232; OEBBEKE, *B.* 17, 1725). Schmilzt unter Zersetzung bei 202—202,5° (SCHULZE, BOSSHARD). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von 16°; in 302 Thln. 32procentigem und in 1500 Thln. 80procentigem Alkohol. Ist in wässeriger und saurer Lösung rechtsdrehend, die neutralen Salze sind linksdrehend (SCHEIBLER, *B.* 17, 1728). Für die wässerige Lösung der Glutaminsäure ist bei $p = 2$ und $t = 21°$ $[\alpha]_D = + 10,2°$. Für salzsaure Glutaminsäure bei $p = 4$ und $t = 21°$ ist $[\alpha]_D = + 20,4°$; für $C_5H_9NO_4.HNO_3$ ist, bei $p = 2$ und $t = 22°$, $[\alpha]_D = + 29,9°$; für $Ca.C_5H_7NO_4$ bei $p = 5$ und $t = 22°$ ist $[\alpha]_D = - 3,7°$. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird die Glutaminsäure inaktiv; in Berührung mit dem Pilz Penicillium glaucum wird die inaktive Glutaminsäure wieder aktiv (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 18, 388). Von der inaktiven Säure löst sich 1 Thl. in 59,1 Thln. Wasser bei 17° (SCHULZE, *H.* 9, 256). Reducirt nicht die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, *A.* 189, 14). Wird von salpetriger Säure in Oxyglutarsäure $C_5H_8O_5$ übergeführt. Zerfällt bei 180—190° in Wasser und die einbasische Pyroglutaminsäure $C_5H_7NO_3$, welche bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrrol C_4H_5N gespalten wird.

Salze: HABERMANN, *A.* 179, 248. — $(NH_4)_2.C_5H_7NO_4$. Geht beim Trocknen bei 110—115° in $NH_4.C_5H_8NO_4$ über. — $Na.C_5H_8NO_4$. — $Ca(C_5H_8NO_4)_2$ (bei 120°). — $Ba(C_5H_8NO_4)_2$. Emailartig (REBOUL); — $Ba.C_5H_7NO_4 + 6H_2O$. *Darstellung.* Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit (1 Mol.) Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige Nadelgruppen (charakt.). — $Cu.C_5H_7NO_4 + 2^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Eine siedende Lösung der Säure wird mit $Cu(HO)_2$ gesättigt. — Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. kochendem Wasser (HOFMEISTER). Hält $2H_2O$ (SCHULZE, BOSSHARD). Eine alkalische Glutaminlösung löst $^1/_2$ Mol. CuO. — $Ag_2.C_5H_7NO_4$ (bei 100°) sandiger Niederschlag.

$HCl.C_5H_9NO_4$ (bei 100). Trikline Tafeln. Sehr schwer löslich in kalter koncentrirter Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN). — $HBr.C_5H_9NO_4$. Rhombische Krystalle.

Aethylester $C_5H_8NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure und Zerlegen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystallschuppen. Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist von 50—60%. Ziemlich schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° Glutimid.

Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Glutaminsäure, beim Kochen von Albumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *B.* 8, 643). — Prismen. Schmelzp.: 180°. Löslich in Wasser. Einbasische Säure.

G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Amidomaleïnsäure $C_4H_5NO_4 = C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Chlormaleïnsäureester (aus Weinsäure dargestellt) mit (2 Mol.) alkoholischen Ammoniaks, in der Kälte (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 151). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Amidomaleaminsäureesters mit alkoholischem Kali, Ansäuren der Lösung mit H_2SO_4 und Ausschütteln mit Aether. — Sehr zerfliefsliche Krystallmasse. Schmelzp.: 180—182°.

$Ag_2.C_4H_3NO_4$. Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Diäthylester $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_3NO_4(C_2H_5)_2$. Kurze, dicke Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

H. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **β-Oxyamidoglutaminsäureäthylester** $C_7H_{14}N_2O_4 = NH_2.C(OH)\begin{smallmatrix}CH_2.CO.NH_2\\CH_2.CO_2.C_2H_5\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Acetondicarbonsäureester (PECHMANN, STOKES, *B.* 18, 2291). $CO(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = C_7H_{14}N_2O_4 + C_2H_5.OH$. — Nadeln. Schmelzp.: 86°. Säuren spalten NH_3 ab. Alkalien erzeugen Glutazin $C_5H_6N_2O_2$, das mit Bromwasser Pentabromacetylacetamid $CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2$ erzeugt. Mit PCl_5 erzeugt Glutazin die Verbindungen: $C_5H_4Cl_2N_2O_2$ (Schmelzp.: 241,5°), $C_5H_3Cl_3N_2O$ (Schmelzp.: 282°), $C_5H_3Cl_3N_2$ (Schmelzp.: 157,5°) und $C_5H_2Cl_4N_2$ (Schmelzp.: 212°).

2. Die S. 820 beschriebene **Säure** $C_8H_{13}NO_3 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.C(CH_3).CO$ (?) (aus Mesityloxyd und CNH) ist vielleicht als Imidoderivat einer Säure $C_8H_{14}O_5 = (CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$ zu betrachten. [Brücke —NH— zwischen C und CO]

I. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Amidokomensäure $C_6H_7NO_6 = C_5H(NH_2)O_2(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrokomensäureester mit Zinn und Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 281). — Feine, seideglänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid roth wird und zuletzt verschwindet. — $C_6H_7NO_6.HCl + 3H_2O$. Glimmerartige Schuppen. Wird von kaltem Wasser in HCl und Amidokomensäure zerlegt. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Salzsäure.

XXXV. Cyansäuren.

Die cyanirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ durch Umsetzung mit KCN. Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in NH_3 und zweibasische Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. $C_nH_{2n}(CN).CO_2H + 2H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + NH_3$. Dieselben können daher als Halbnitrile dieser Säuren aufgefasst werden.

A. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

1. **Cyanameisensäure** (Cyankohlensäure) $C_2HNO_2 = CN.CO_2H$.

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsäure durch Wasserentziehung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$. Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit H_2S verbinden und durch Wasser in Alkohole, CO_2 und HCN zerfallen.

Methylester $C_3H_3NO_2 = C_2NO_2.CH_3$. Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 100—101° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 199).

Aethylester $C_4H_5NO_2 = C_2NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man destillirt gleiche Theile Oxamethan $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$ und P_2O_5. — Gleiche Moleküle Oxamethan und PCl_5 werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Ligroïn zugegeben. Der gefällte Niederschlag $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$ wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, *A.* 184, 12).

Siedep.: 115—116° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 198). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol, CNH und CO_2. Mit kalter koncentrirter Salzsäure in Berührung, tritt Zerlegung in NH_4Cl, $C_2H_5.OH$ und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung: $CN.CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_4.CN + NH_2.CO.OC_2H_5$ (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig koncentrirte Salzsäure zu Amidoessigsäure reducirt: $CN.CO_2.C_2H_5 + H_2O + H_4 = C_2H_5.OH + CH_2(NH_2).CO_2H$ (WALLACH). Wird der Ester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt

oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über.

Isobutylester $C_6H_9NO_2 = C_2NO_2.C_4H_9$. Siedep.: 146°. (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Allylester $C_5H_5NO_2 = C_2NO_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus Allylalkoholcyanid und rauchender Salzsäure, in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, *B.* 5, 1045). — Siedep.: 135°. Zerfällt durch überschüssige Salzsäure in Oxamid und Allylchlorid.

Paracyanameisensäure $(CN.CO_2H)_x$. Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn Cyanameisensäureäthylester mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und dann im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt wird (WEDDIGE, *J. pr.* [2], 10, 208).

Paracyanameisensäure-Aethylester krystallisirt aus reinem Alkohol in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 165°. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heifsem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Nicht destillirbar und nicht sublimirbar. Koncentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkalien zerlegen den Ester in Alkohol, NH_3 und Oxalsäure. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem PCl_5 ein polymeres Trichloracetonitril.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge, in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und Oxalsäure. Schmilzt über 250° unter Zersetzung. — $(K.C_2NO_2)_x$. Lange Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in NH_3 und daraus durch HNO_3 fällbar.

Methylester $(CN.CO_2.CH_3)_x$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J, oder aus Cyanameisensäuremethylester und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°. (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 214).

Isobutylester $(CN.CO_2.C_4H_9)_x$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 158° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 215).

2. Cyanessigsäuren $C_3H_3NO_2$.

1. **Säure** $CN.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Chloressigester setzt sich, beim Kochen mit Cyankaliumlösung, um in KCl und in Cyanessigester (KOLBE; MÜLLER, *A.* 131, 348, 350). — *Darstellung.* 250 g Chloressigsäure-Aethylester werden mit 300 g KCN und 1200 g H_2O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade koncentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit $PbCO_3$ geschüttelt, das Filtrat mit H_2S behandelt und dann vorsichtig koncentrirt (MEVES, *A.* 143, 201).

Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528). Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Brom wirkt bei gelindem Erwärmen auf wässerige Cyanessigsäure ein und bildet CO_2, HBr und Dibromacetonitril. $CH_2.CN.CO_2H + Br_4 = CBr_2(CN).CO_2H + HBr = CBr_2H.CN + CO_2 + HBr$. Daneben entstehen $CHBr_3$ und NH_4Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571). Durch Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, resp. in NH_3 und Ameisensäure (WHEELER, *Z.* 1867, 69).

Salze: MEVES, *A.* 143, 101. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $K.C_3H_2NO_2$. Zerfliefslich. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallisirt schwer. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle. — $Hg.\bar{A}_2.2HgO$. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $Hg(NO_3)_2$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Spiefsige Krystalle. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (ENGEL, *Bl.* 44, 425). — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_5H_7NO_2 = C_3H_2NO_2.C_2H_5$. Siedep.: 207° (HOFF, *J.* 1874, 561). Leicht löslich in Ammoniak.

Chlorid $CH_2(CN).COCl$. *Bildung.* Aus Cyanessigsäure und PCl_5 (MULDER, *Bl.* 29, 533).

Bromid $CH_2(CN).COBr$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäurecyanid, aus gebromtem Acetylbromid und AgCN bei 100° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Nadeln, dem regulären System angehörend. Schwerer löslich in Aether (oder $CHCl_3$) als die isomere Verbindung. Zerfällt mit Wasser in HBr und Cyanessigsäure.

Bromcyanessigsäure $C_3H_2BrNO_2 = CHBr(CN).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem KCN (PETRIEW, *Ж.* 10, 160). — Flüssig. Geht beim Kochen mit Aetzkali in Tartronsäure $C_3H_4O_5$ über.

2. **Isocyanessigsäure** $C \vdots N.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* In der Kröte (CALMELS,

Bl. 42, 266). — *Bildung.* Aus Bromessigsäure und AgCN oder aus Amidoessigsäure mit $CHCl_3$ und Kali (CALMELS). — Riecht unangenehm. Verflüchtigt sich langsam im Vakuum. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien und auch schon an der Luft, in Ameisensäure und Amidoessigsäure. Das Kaliumsalz entwickelt beim Erwärmen Isoacetnitril $CH_3.NC$. Sehr giftig.

3. Cyanpropionsäuren $C_4H_5NO_2$.

1. **Säure** $C_2H_4(CN).CO_2H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (WANKLYN, COOPER, *Phil. Mag.* [1879] [5] 7, 356). — *Darstellung.* Man erhitzt 100 g Berliner Wolle mit 300 g KHO und 1 l Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung noch 1 l Wasser und dann allmählich 400 g $KMnO_4$ hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat nahezu mit H_2SO_4 und verdunstet zur Abscheidung von K_2SO_4. Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man, durch wenig Alkohol, Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol (84%) zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, verdunstet zur Trockne, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus.

Amorph, gelb, erweicht bei 100°. Ist bei 140° wasserfrei. Zersetzt sich oberhalb 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamäleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt beim Glühen mit Aetzkali in Oxalsäure und Aethylamin. $C_4H_5NO_2 + 2KHO = K_2.C_2O_4 + C_2H_5.NH_2$. Reagirt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $K.C_4H_4NO_2 + 5H_2O$. Fest, durchsichtig. Hält bei 190° noch $1H_2O$ zurück. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässerigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Farbloses Pulver. Verliert bei 160 bis 170° $1H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Alkohol (40%). — $Ba(C_4H_4NO_2) + Ba(OH)_2 + 3H_2O$ (bei 115°). *Bildung.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Barythydrat und Alkohol (84%). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (bei 100°). Weifser Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_4H_2O$ (bei 100°). Niederschlag. — $2Ag.\bar{A} + Ag(OH) + H_2O$ (bei 100°). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Perchlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure) $C_4HCl_4NO_2 = CCl_2(CN).CCl_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz zersetzt sich bei 100° unter Abscheidung von CO_2 und NH_4Cl. Es hinterbleibt das Amid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$. Dasselbe krystallisirt in Nadeln. Schmilzt bei 86—87°. Löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali erst, beim Kochen, Ammoniak.

2. **α-Isocyanpropionsäure** $CH_3.CH(NC).CO_2H$. *Vorkommen.* Findet sich in Form eines lecithinartigen Körpers im Wassermolch (Triton cristatus) (CALMELS, *Bl.* 42, 266). Dieser Körper kann leicht in Isocyanpropionsäure und ein Dioleïn gespalten werden. — Zerfällt in Alanin und Ameisensäure. Sehr giftig.

4. Cyanbuttersäure $C_5H_7NO_2 = CH_3.CH_2.CH(CN).CO_2H$.

Der Aethylester der normalen α-Cyanbuttersäure wird aus α-Brombuttersäureester, Alkohol und $Hg(CN)_2.2KCN$ bei 130° erhalten (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 330). — Der Aethylester $C_5H_6NO_2.C_2H_5$ ist flüssig; siedet bei 208,4—209,4° (kor.) fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,009 bei 0°. Zerfällt mit Salzsäure bei 100° in NH_4Cl, C_2H_5Cl und Isopyroweinsäure.

Bromcyanbuttersäure $C_5H_6BrNO_2 = CH_3.CH_2.CBr(CN).CO_2H$ (?) *Bildung.* Der Aethylester der zweifachgebromten Buttersäure wird mit wässerigem Cyankalium gekocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (WERIGO, EGHIS, *Ж.* 7, 143).

Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Geht, beim Kochen mit Kali, in eine Säure $C_5H_8O_5$ über.

B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Säuren $C_5H_5NO_2$.

1. **Cyancrotonsäure** $C_4H_5(CN)O_2$. *Bildung.* Man löst 2 Mol. KCN in wenig Wasser, fügt 1 Mol. α-Chlorcrotonsäure hinzu und so viel Alkohol, dafs alles in Lösung geht. Nach 24 Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten

cyancrotonsaures Kalium (CLAUS, *A.* 191, 69). — Die freie Cyancrotonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotakonsäure $C_5H_6O_4$. — $K.C_5H_4NO_2$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_5H_4NO_2$. Unbeständiger, klumpiger Niederschlag.

2. **Cyancrotonsäure** $CH_3.C(CN):CH.CO_2H$. **Aethylester** $C_7H_9NO_2 = C_5H_4NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Acetessigsäure-Aethylester mit salzsaurem Formamidin und ($^1/_2$ Mol.) Soda (in zehnprocentiger Lösung) (PINNER, *B.* 18, 2846). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH:CH.NH_2 = C_7H_9NO_2 + NH_3 + H_2O$. — Lange, breite, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 70—71°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. **Cyanacetessigsäureäthylester** $C_7H_9NO_3 = CH_3.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von Natriumacetessigester in absolutem Alkohol (HALLER, HELD, *J.* 1882, 845). Man giebt das gleiche Volumen Wasser hinzu, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die Lösung angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt und der in den Aether übergegangene Ester im Vakuum destillirt. — Krystallmasse. Schmilzt bei 26° und erstarrt schwierig. Spec. Gew. im flüssigen Zustande = 1,102 bei 19°. Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in CO_2, NH_3 und Essigsäure.

$Na.C_7H_8NO_3$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_8NO_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

2. **Cyanmethylacetessigsäureäthylester** $C_8H_{11}NO_3 = CH_3.CO.C(CN,CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Methylacetessigester, Natriumalkoholat und Chlorcyan (aber nicht aus Cyanacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid) (HELD, *Bl.* 41, 331). — Flüssig. Siedep.: 90—95° bei 15—20 mm; spec. Gew. = 0,996 bei 20°. Liefert, beim Kochen mit Kali, CO_2, NH_3, Essigsäure, Propionsäure und Alkohol.

3. **Cyanäthylacetessigsäureäthylester** $C_9H_{13}NO_3 = CH_3.CO.C(CN,C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in ein Gemisch aus Aethylacetessigsäureäthylester und Natriumalkoholat (HELD, *Bl.* 41, 330). Entsteht nicht aus Cyanacetessigsäureester, Natriumalkoholat und Aethyljodid (H.). — Flüssig. Siedep.: 105—110° bei 15—20 mm; spec. Gew. = 0,976 bei 20°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit Kali entstehen Essigsäure, Buttersäure, CO_2, NH_3 und Alkohol.

D. Derivat der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Cyanmalonsäure $C_4H_3NO_4$.

Diäthylester $C_8H_{11}NO_4 = CH(CN)(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit Chlorcyan (HALLER, *J.* 1882, 831). — Flüssig. Siedep.: 120—130° bei 25 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in CO_2, NH_3 und Malonsäure.

$Na.C_8H_{10}NO_4$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_8H_{10}NO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Trikline Prismen. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $Pb(C_8H_{10}NO_4)_2 + H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 87—88°. Löslich in Alkohol.

XXXVI. Rhodansäuren.

Die Ester der gechlorten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ setzen sich leicht mit Rhodankalium um (HEINTZ, *A.* 136, 223). Da die Rhodangruppe CNS sich entweder vermittelst des Schwefels oder des Stickstoffs an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, ganz abgesehen von polymeren Modifikationen (vgl. Senföle).

$CN.S.CH_2.CO_2H$	$CS:N.CH_2.CO_2H$
Rhodanessigsäure.	Senfölessigsäure.

1. Rhodanameisensäure $C_2HNSO_2 = CN.S.CO_2H$.

Rhodanameisensäureäthylester-Alkoholat $C_6H_{11}NSO_3 = CNS.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = NH\langle^{CS.OC_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$. *Darstellung.* Aequivalente Mengen $NH_4.SCN$ und Chlorameisensäure-Aethylester werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Salmiak abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DELITSCH, *J. pr.* [2] 10, 118; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] 9, 464).

Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 43—44°. Nicht unzersetzt flüchtig: bei der Destillation tritt Aethylsulfid auf. Zerfällt mit Kalilauge (ähnlich durch NH_3) in KSCN, K_2CO_3 und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. Versetzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Niederschlag $C_6H_{10}KNSO_3$ aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Dieses Kalisalz ist in Wasser äufserst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus seiner wässerigen Lösung fällen Säuren den unveränderten Ester $C_6H_{11}NSO_3$.

2. Säuren $C_3H_3NSO_2$.

1. **Rhodanessigsäure** $CN.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter H_2SO_4 versetzten Lösung ihrer Salze, in der Kälte, mit Aether.

Dickflüssiges Oel. Nimmt äufserst leicht Wasser auf und geht, in der Kälte, in Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3$ über; bei höherer Temperatur entsteht Thioglykolsäure. In Gegenwart von sehr wenig Wasser, z. B. beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure, entsteht eine Verbindung von Rhodanessigsäure mit Carbaminthioglykolsäure. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silber-, Quecksilber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze. $C_3H_2NSO_2.Na + 2AgNO_3 + 2H_2O = C_2H_2O_2S.Ag_2 + NaNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$. Mit Kupferlösung entsteht, nach einiger Zeit, ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Kupferoxydul $(C_2H_2O_2S)_2(Cu_2)_2$ (charakt.) Verbindet sich mit Anilin zu Phenylcarbodiamidothioglykolsäure $C_9H_{10}N_2SO_2$. — $Na.C_3H_2NSO_2 + H_2O$. Viereckige Prismen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Grofse, dünne, rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. Löslich in siedendem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt bei niederer Temperatur mit $4H_2O$ in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit $1H_2O$ in langen sechseckigen Prismen. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln.

Aethylester $C_5H_7NSO_2 = C_3H_2NSO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch 12stündiges Kochen von Chloressigsäure-Aethylester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, *A.* 136, 223). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vakuum, wo bei 180—200° Rhodanessigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Rhodanuressigester.

Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (CLAËSSON, *B.* 10, 1349). Wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren, völlig in Rhodanuressigester um. Gleichzeitig entstehen amorphe Farbstoffe, Alkohol, Aether, CS_2, Thiodiglykolsäure und Thiodiglykolsäureester, Acetylrhodanid, Cyansulfid, Aethylcarbylamin und Propionitril (?) (CLAËSSON, *B.* 14, 734). Beim Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$ und Thioglykolsäureester $CH_2.(SH).CO_2.C_2H_5$ (Siedep.: 156 bis 158°). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit koncentrirter Salzsäure aber Senfölessigsäure. Beim Erhitzen des Esters mit C_2H_5J oder C_2H_5Br auf 120° bildet sich Aethylrhodanid und Jod- oder Bromessigsäure.

Isoamylester $C_8H_{13}NSO_2 = C_3H_2NSO_2.C_5H_{11}$. Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON, *B.* 10, 1349).

Rhodaninsäure $C_3H_3NS_2O = SH.CH_2.CO.S.CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung (1 : 2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. Rhodanammonium (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 1). — $(NH_4.SCN)_2 + C_2H_3ClO_2 + H_2O = C_3H_3NS_2O + 3NH_3 + CO_2 + HCl$. — Gelbe, sechsseitige Prismen und Tafeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 168—170°. Fällt die Lösungen der schweren Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200° in Thioglykolsäure u. s. w. (NENCKI, *B.* 17, 2279). $C_3H_3NS_2O + 3H_2O = SH.CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. Beim Erwärmen mit Barytlösung erfolgt Spaltung in Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure. $C_3H_3NS_2O + H_2O = CNSH + C_2H_4SO_2$. Verbindet sich mit Aldehyden,

in Gegenwart von HCl, unter Austritt von Wasser. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhodaninroth u. a.). — $Cu(C_3H_2NS_2O)_2 + H_2O$. Gelbgrüner, amorpher Niederschlag. Aus seiner Lösung in heifser verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von $(C_3H_3NS_2O)_2.CuCl$.

Liebermann und Lange (*B.* 12, 1594) geben der Säure die Formel $CS\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$.

Rhodaninroth $C_9H_5N_3S_5O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedend heifsen Rhodaninsäurelösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man ü[illegible] Schwefelsäure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zu[illegible]rück bleibt ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. — Das Rhodaninroth ist ein braunrothes Pulver, in heifsem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe. (Nencki, *J. pr.* [2] 16, 8).

Aethylidenrhodaninsäure $C_5H_5NOS_2 = CH_3.CH:C(SH).CO.S.CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak und 1 Thl. Rhodaninsäure in der dreifachen Menge Alkohol (von 90%) mit 4 Thln. roher Salzsäure (Nencki, *B.* 17, 2278). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien. Wird durch Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt unter Abspaltung von Aldehyd. — $Pb(C_5H_4NOS_2)_2$. Gelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker.

Rhodanuressigsäure (Cyanurtrithioglykolsäure) $(C_3H_3NSO_2)_3$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat mit (3 Mol.) chloressigsaurem Kalium (Klason, *J. pr.* [2] 33, 121). Siehe den Aethylester (Claësson, *B.* 14, 733). — Nadeln. Schmilzt bei 199,5°, unter Zersetzung, zu einer blutrothen Masse. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Cyanursäure und Thioglykolsäure. — Die meisten Salze sind amorph und schwer löslich oder unlöslich in Wasser. — Das Kaliumsalz krystallisirt, ist sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und starker Kalilauge. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ba.C_9H_7N_3S_3O_6 + 2H_2O$. Grofse Prismen. Wird aus dem Kaliumsalz mit $BaCl_2$ und Essigsäure erhalten. — $Ba_3(C_9H_6N_3S_3O_6)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ in kleinen, in Wasser fast unlöslichen Prismen aus.

Triäthylester $(C_3H_2NSO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Rhodanessigsäure-Aethylester, aus Chloressigsäure-Aethylester und Rhodankalium und bleibt, bei wiederholter Destillation von Rhodanessigester als nicht flüchtige Masse zurück (Heintz, *A.* 136, 227; Claësson = [Klason], *B.* 14, 733). Man zieht das Produkt mit heifsem Aether aus, wäscht die sich aus dem Aether abscheidenden Krystalle mit schwacher Natronlauge und krystallisirt sie wiederholt aus Aether oder CS_2 um.

Nadeln. Schmelzp.: 81°. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali zerlegt unter Bildung von rhodanuressigsaurem Kalium.

2. **Senfölessigsäure** $CS:N.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Thiohydantoïn mit Salzsäure (Volhard, *J. pr.* [2] 9, 6). $CS(NH)_2C_2H_2O + HCl + H_2O = CS.N.CH_2.CO_2H + NH_4Cl$. Beim Kochen von Rhodanessigsäureester (besonders des Isoamylesters, Claësson, *B.* 10, 1352), mit rauchender Salzsäure (Heintz, *A.* 136, 232).

Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125—126° (Cl.), 128° (H.). In heifsem Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sublimirt. Sehr schwache Säure; ihre Salze werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure lange nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure, CO_2 und NH_3 zersetzt. — $Ba(C_3H_2NSO_2)_2 + H_2O$. Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Silber- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

Liebermann und Lange (*B.* 12, 1594) geben der Säure die Formel $CO\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle$.

XXXVII. Amidoaldehyde.

Trimethylamidoacetal $C_9H_{23}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Das Chlorid $C_9H_{22}NO_2Cl = (C_2H_5O)_2.CH_2.N(CH_3)_3Cl$ entsteht, neben einem Salze $C_5H_{12}NO.Cl$, beim Erhitzen von Monochloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit Trimethylamin (Berlinerblau, *B.* 17, 1141). Man fällt das erhaltene Gemisch partiell mit $PtCl_4$, wobei zunächst das

Salz $C_5H_{12}NOCl$ ausfällt. — $(C_9H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Tief orangegelbe, rhombische Säulen und Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{22}NO_2Cl.AuCl_3$. Citronengelbe, rhombische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Base $C_5H_{13}NO_2 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CHO$. *Bildung.* Siehe Trimethylamidoacetal $C_9H_{23}NO_3$. Entsteht auch beim Verseifen von Trimethylamidoacetal mit Baryt (BERLINERBLAU, *B.* 17, 1142). — Giebt Aldehydreaktionen. — $(C_5H_{12}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder (aus verdünntem Alkohol).

Aethylamidodichloracetaldehyd $NH(C_2H_5).CCl_2.CHO$, siehe die Verbindung des Chlorals mit HCN und HCNO.

XXXVIII. Amidoketone.

Diacetonamin $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.NH_2$ s. S. 800.

Vinyldiacetonamin $C_8H_{15}NO$ s. S. 802.

Triacetonamin $C_9H_{17}NO$ s. S. 803.

Triacetondiamin $CO[CH_2.C(CH_3)_2.NH_2]_2$ s. S. 805.

XXXIX. Säureamide.

Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasserrestes (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid (NH_2). Von den Ammoniaksalzen unterscheiden sich die Amide durch ein Minus von H_2O. Sie entstehen aus diesen Salzen durch bloſse Wasserentziehung (trockene Destillation) und gehen, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. $C_nH_{2n-1}O.ONH_4 - H_2O = C_nH_{2n-1}O.NH_2$. Die Bildung der Amide aus den Ammoniaksalzen ist daher ein Process sehr ähnlich demjenigen der Bildung von zusammengesetzten Aethern und verläuft auch nach ähnlichen Gesetzen. Erhitzt man, in einem zugeschmolzenen Rohre, das Ammoniaksalz einer einbasischen Säure, so entsteht um so rascher ein Amid, je höher erhitzt wurde. Dann aber tritt ein Grenzzustand ein, der nicht überschritten werden kann, weil das gebildete Amid von dem gleichzeitig auftretenden Wasser wieder in das Ammoniaksalz umgewandelt wird. Es werden nur etwa 83% des Ammoniaksalzes in das Amid übergeführt (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 422). Bezeichnet man die nach einstündigem Erhitzen gebildete Amidmenge als die A n f a n g s g e s c h w i n d i g k e i t der A m i d b i l d u n g, so werden von 100 Thln. der theoretischen Menge Amid gebildet aus:

	bei 125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	23,41	57,46	—
Essigsaurem Ammoniak . . .	6,33	50,90	82,83
Buttersaurem Ammoniak . . .	—	42,46	82,24
Isobuttersaurem Ammoniak . .	0	37,09	81,51
Capronsaurem Ammoniak . . .	4,74	48,17	80,78
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	0,75	—
Phenylessigsaurem Ammoniak .	—	36,4	—

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass bei primären Säuren $R.CH_2.CO_2H$ die Amidbildung am raschesten erfolgt, langsamer bei sekundären Säuren $RR_1.CH.CO_2H$ (z. B. Isobuttersäure) und am langsamsten bei tertiären Säuren $R_3.C.CO_2H$ (Benzoësäure). Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung fällt mit steigendem Molekulargewicht; sie ist von allen einbasischen Säuren am gröſsten bei der Ameisensäure.

Die Grenzwerthe der Amidbildung betragen in Procenten bei:

	125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	52,22	—	—
Essigsaurem Ammoniak . . .	75,10	81,46	84,04
Buttersaurem Ammoniak . . .	—	84,13	Zersetzung
Isobuttersaurem Ammoniak . .	77,87	84,67	Zersetzung
Capronsaurem Ammoniak . .	78,08	84,33	Zersetzung
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	?	
Phenylessigsaurem Ammoniak .	—	81,5 .	

Demnach steigt die Grenze der Amidbildung mit der Temperatur. Die Isomerie der Säuren ist ohne Einfluſs auf den Grenzwerth. Dieser ist am kleinsten bei der Ameisensäure. Tertiäre Säuren, wie Benzoësäure, amidiren sich äuſserst langsam.

Dieselben Grenzwerthe werden erreicht beim Erhitzen der Amide mit 1 Mol. Wasser, und auch hier um so vollständiger, je höher man erhitzt (MENSCHUTKIN, Ж. 17, 260). Erhitzt man 1 Mol. essigsaures Ammoniak mit 1 Mol. Wasser oder 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Wasser, so wird derselbe Grenzzustand erreicht (74,1—74,5 bei 212,5°), derselbe ist aber natürlich niedriger als der mit weniger Wasser (82,8 bei 212,5°).

Erhitzt man neutrales Ammoniumacetat eine Stunde lang auf verschiedene Temperatur, so ist von der theoretisch möglichen Menge Acetamid gebildet worden:

bei 100°	— 0	bei 172°	— 72,33 %
121°	— 4,41 %	182,5°	— 78,31 %
140°	— 21,36 %	212,5°	— 82,83 %
160°	— 58,67 %		

(MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 442). Vgl. die Geschwindigkeit der Bildung von Essigsäureäthylester S. 371; die relative Affinitätsgröſse der Säuren S. 376.

Geschwindigkeit der Säureamidbildung aus Säure und Base: s. Acetanilid.

Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether organischer Säuren. In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam, rascher beim Erhitzen unter Druck.

$$C_nH_{2n-1}O.OC_nH_{2n+1} + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n+1}.OH.$$

Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am bequemsten aber aus den Chloriden und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (oder trockenem Ammoniumcarbonat).

$$(C_nH_{2n-1}O)_2O + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + C_nH_{2n}O_2.$$
$$C_nH_{2n-1}O.Cl + NH_3 = C_nH_{2n-1}O.NH_2 + HCl.$$

Säurenitrile werden durch kalihaltiges Wasser, schon in der Kälte, in Amide umgewandelt (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355). $C_5H_{11}.CN + H_2O = C_5H_{11}.CO.NH_2$.

Amide der Sulfonsäuren. $SO_2(NH.CH_3)_2$ und $SO_2(N.CH_3,NO_2)_2$ S. 899; $N(CH_3)_2.SO_2.NH_2$, $SO_2[N(CH_3)_2]_2$, $N(C_2H_5)_2.SO_2.N(CH_3)_2$, $SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$ S. 946.

A. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Diese Amide $C_nH_{2n+1}NO$ entstehen bei den oben aufgeführten Reaktionen. Ferner auch bei der Destillation der Säuren mit Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 669; KEKULÉ, *B.* 6, 112). $2C_2H_3O.OH + KSCN = C_2H_3O.NH_2 + K.C_2H_3O_2 + COS$. Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergieſst man das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure und Schwefelsäure (HEMILIAN, *A.* 176, 7). $2C_4H_7O.OH + 2KSCN + H_2SO_4 = 2C_4H_7O.NH_2 + K_2SO_4 + 2COS$. Um nach diesem Verfahren Amide darzustellen, erhitzt man (1 Mol.) Ammoniumrhodanid mit (2½ Mol.) der Säuren drei bis vier Tage lang zum gelinden Sieden und sorgt für das Ueberdestilliren des etwa gleichzeitig entstandenen Schwefelkohlenstoffs (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 514).

Die Darstellung der Amide erfolgt am besten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen der trockenen Ammoniaksalze, auf 230°, im Rohr. Das gebildete Amid destillirt man ab, oder man trennt es durch Absaugen vom unveränderten Ammoniaksalz (HOFMANN, *B.* 15, 979).

Die Amide sind meist fest, und (die niederen Homologen wenigstens) unzersetzt flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie reagiren neutral und entwickeln, in der Kälte, mit Kali kein Ammoniak. Sie verbinden sich mit Säuren (HCl, HNO_3), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders HgO) (DESSAIGNES, *A.* 82, 231). Wasserentziehende Mittel (am besten P_2O_5, doch auch P_2S_5 und $ZnCl_2$) führen die Amide in Nitrile über. $C_nH_{2n+1}NO = C_nH_{2n-1}N + H_2O$.

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Säurechloride wirken direkt substituirend ein. Doch kann direkt nur ein Säureradikal eingeführt werden. Die Derivate mit zwei und drei Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säuren auf Säurenitrile. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der Amide mit Alkoholjodiden — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch Behandeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkohol-

basen, durch Erhitzen von Salzen der (primären) Alkoholbasen oder durch Behandeln von Alkylcarbimiden mit Säuren:

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH.C_2H_5 + HCl.$$
$$C_2H_3O.OH + CO.NC_2H_5 = C_2H_3O.NH.C_2H_5 + CO_2.$$

Die alkylirten Säureamide (alkylirte Formamide ausgenommen) setzen sich mit PCl_5 in der Weise um, dass der Sauerstoff des Amids gegen Chlor ausgewechselt wird. $CH_3.CO.NH(C_2H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) + POCl_3$. Die entstandenen Chloride sind sehr unbeständig und verlieren leicht Salzsäure. $2CH_3.CCl_2.NH(C_2H_5) = C_8H_{15}ClN_2 + HCl$. Enthält nun das Alkoholradikal der Säure Wasserstoff (und ist nicht Phenyl C_6H_5), so kann durch Kali dem gechlorten Körper der Rest des Chlors (als HCl) entzogen werden, und es entsteht eine chlorfreie Base. $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = C_6H_{14}N_2 + 2KCl + C_2H_3O_2.K$. Aus Aethyltrichloracetamid $CCl_3.CO.NH(C_2H_5)$ kann daher, durch PCl_5, wohl ein Chlorid $CCl_3.CCl_2.NH(C_2H_5)$ und hieraus das Imidchlorid $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$ entstehen, aber Letzteres vermag nicht weiter HCl abzuspalten. Von Wasser wird das Imidchlorid wieder in Aethyltrichloracetamid übergeführt.

Gegen salpetrige Säure scheinen die Säureamide viel beständiger zu sein, als die Alkoholbasen, wenigstens wird Acetamid, in der Kälte, von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) zerlegt die Amide und deren Monoalkylderivate sehr leicht unter Entbindung von N_2O. Dialkylirte Säureamide werden in analoger Weise, aber langsamer, zersetzt (FRANCHIMONT, *R.* 2, 343).

I. $C_2H_3O.NH_2 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + N_2O + H_2O$
II. $C_2H_3O.NH.CH_3 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + NO_2.NH.CH_3$ und
$NO_2.NH.CH_3 + HNO_3 = NO_3.CH_3 + N_2O + H_2O$.
III. $C_2H_3O.N(CH_3)_2 + HNO_3 = C_2H_3O.OH + NO_2.N(CH_3)_2$.

Chlor und Brom verdrängen ein Atom Wasserstoff in der Amidogruppe der Amide. So entsteht beim Einleiten von Chlor in Acetamid $C_2H_3O.NH_2$ das Acetchloramid $C_2H_3O.NHCl$. Etwas anders verläuft die Reaktion mit Brom, in Gegenwart von Alkalien. Lässt man 1 Mol. Brom, in Gegenwart von Natronlauge, auf 1 Mol. Amid einwirken, so resultirt das Bromamid. $C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr$. Wendet man zwei Mol. Brom an, so entsteht das Natriumsalz eines Superbromids. $C_2H_3O.NH_2 + Br_4 + NaOH = C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + H_2O + HBr$. Verwendet man zwei Moleküle Amid auf ein Molekül Brom, so entsteht ein substituirter Harnstoff. $2CH_3.CO.NH_2 + Br_2 = CH_3.CO.NH.CO.NH.CH_3 + 2HBr$. Die Bromamide zerfallen, beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, in CO_2, HBr und primäre Alkoholbasen (Darstellung der Basen). $CH_3.CO.NHBr + NaOH = CH_3.NH_2 + NaBr + CO_2$. Bei den Säureamiden mit höherem Kohlenstoffgehalt erfolgt aber, neben der Bildung der Basen, noch eine Umwandlung der bromirten Säureamide in die nächst niederen (um ein Kohlenstoffatom ärmeren) Säurenitrile. Dies ist besonders dann der Fall, wenn man auf 1 Mol. Amid drei Moleküle Brom verwendet (HOFMANN, *B.* 17, 1407). $C_8H_{17}.CO.NHBr + 2Br_2 + 7NaOH = C_7H_{15}.CN + Na_2.CO_3 + 5NaBr + 5H_2O$.

Durch Erhitzen von Säureamiden mit Alkoholen im Ueberschuss, auf hohe Temperaturen, resultiren Alkoholbasen (BAUBIGNY, *Bl.* 39, 521). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH$. Die Säureamide können auch in Alkoholbasen umgewandelt werden durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten (bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit) auf 170—200° (SEIFERT, *B.* 18, 1356). $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.ONa = C_2H_5.NH_2 + C_2H_3O_2.Na$.

Zinkäthyl wirkt auf Säureamide ein, unter Bildung von Zinksalzen. $2NH_2(C_2H_3O) + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_6 + [NH(C_2H_3O)]_2Zn$. Die gebildeten Zinksalze zerfallen, mit Wasser in Berührung, in $Zn(OH)_2$ und Säureamide (GAL, *Bl.* 39, 647).

1. Ameisensäureamid (Formamid) $CH_3NO = CHO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ameisensäureäthylester mit Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1863, 319). Beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff auf 140° (BEREND, *A.* 128, 335). $2CHO_2.NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO.NH_2 + (NH_4)_2CO_3$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (BASAROW, *B.* 4, 409). — *Darstellung.* Man erhitzt krystallisirtes Ammoniumformiat fünf Stunden lang, im Rohr, auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 980). — Flüssig; destillirt im Vakuum unzersetzt bei 150°. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 192—195°, dabei zum Theil in CO und NH_3 zerfallend. Koncentrirte Kalilauge entwickelt, schon in der Kälte, Ammoniak. Absorbirt, in der Kälte, trockenes Salzsäuregas, unter Bildung eines krystallisirten Additionsproduktes. In der Wärme tritt durch HCl heftige Zerlegung in NH_4Cl und CO ein (WALLACH, *B.* 15, 210). Mit PCl_5 entwickelt Formanilid CO und wenig HCN (WALLACH). Versetzt man ein Gemisch von

(1 Mol.) Formanilid und (1 Mol.) Brom und Natron, so entzieht Aether der Lösung eine krystallinische Verbindung CHO.NHBr, die aber äufserst unbeständig ist und sich zum gröfsten Theile, beim Verdunsten des Aethers, in HBr und Cyanursäure spaltet (HOFMANN, *B.* 15, 752).

Methylformamid $C_2H_5NO = CHO.NH.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von ameisensaurem Methylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). — Flüssig. Siedep.: 180—185° (GAUTIER, *J.* 1869, 618), 190° (LINNEMANN); spec. Gew. = 1,011 bei 19°.

Aethylformamid $C_3H_7NO = CHO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Ameisensäure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567). Durch Destillation von ameisensaurem Aethylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kalilauge (GAUTIER). Die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in $CHCl_3$ und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

Diäthylformamid $C_5H_{11}NO = CHO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von ameisensaurem Diäthylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Diäthyloxaminsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 271). $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH = CO_2 + CHO.N(C_2H_5)_2$ (Darstellung von Diäthylformamid). — Flüssig. Siedep.: 177—178°; spec. Gew. = 0,908 bei 19° (L.). Siedep.: 177—179° (i. D.) (WALLACH, *A.* 214, 240). Mit Wasser mischbar und daraus durch K_2CO_3 abscheidbar. Die ätherische Lösung absorbirt Salzsäuregas; setzt man zur Lösung noch $PtCl_4$, so entstehen schöne Krystalle des in Wasser und Alkohol sehr löslichen Salzes $(C_5H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (W.). Mit PCl_5 liefert Diäthylformamid eine Base $C_{10}H_{19}ClN_2$ (?) (W.).

Base $C_{10}H_{19}ClN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diäthylformamid mit PCl_5 (WALLACH, *B.* 14, 751). $C_5H_{11}NO + PCl_5 = C_5H_{11}NCl_2 + POCl_3$ und $2C_5H_{11}Cl_2N = C_{10}H_{19}ClN_2 + 3HCl$. — Die Base ist flüssig und zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Pyrrol. — $(C_{10}H_{19}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Eigelber Niederschlag.

Isopropylformamid $C_4H_9NO = CHO.NH.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Isocyanisopropyl und HCl (GAUTIER, *A.* 149, 158). — Bei 220° siedendes Oel.

Dimethylchlorformamid (Chlorid der Dimethylcarbaminsäure) $C_3H_6ClNO = ClCO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Dimethylamin in, mit $COCl_2$ gesättigtes, Benzol (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl, CO_2 und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig; giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff $CO[N(CH_3)_2]_2$ u. s. w.

Diäthylchlorformamid (Diäthylcarbaminsäurechlorid) $C_5H_{10}ClNO = ClCO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Diäthyloxaminsäure mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 274). $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH + PCl_5 = N(C_2H_5)_2.COCl + CO + POCl_3 + HCl$. — Flüssig. Siedep.: 190—195°. Wird von Wasser in CO_2 und salzsaures Diäthylamin zerlegt. Mit Diäthylamin entsteht Teträthylharnstoff.

Cyanformamid $C_2N_2H_2O = (CN)_2.H_2O = CN.CO.NH_2$. *Bildung.* 96procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf 100 erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat über Aetzkalk im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, *Ж.* 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.: 60°. Zerfällt bei 120° in Blausäure und Cyanursäure: $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_3H_3O_3$. Geht durch koncentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt beim Kochen mit Silberlösung nach der Gleichung: $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4.NO_3 + CO_2$.

Diäthylcyanformamid (Diäthylcarbamincyanid) $C_6H_{10}N_2O = CN.CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus unsymmetrischem Diäthyloxamid $NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$ und P_2O_5 (WALLACH, *A.* 214, 264). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Leichter als Wasser und darin wenig löslich. Giebt mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin.

Paracyanformamid $[CN.CO.NH_2]_x$. *Bildung.* Aus Paracyanameisensäure-Aethylester und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 215). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Oxalsäure.

Methylparacyanformamid $(CN.CO.NH.CH_3)_x$. *Bildung.* Aus Paracyanameisensäure-Aethylester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 217). — Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Schmilzt bei 250° unter Zersetzung.

2. Essigsäureamid (Acetamid) $C_2H_5NO = CH_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Essigsäureäthylester und Ammoniak (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC). — *Darstellung.* Man

neutralisirt, im Wasserbade, erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, *Bl.* 24, 539) und destillirt. Das über 160° Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Man sättigt Eisessig mit Ammoniakgas und destillirt im Ammoniakstrome (P. KELLER, *J. pr.* [2] 31, 364; vgl. PETERSEN, *A.* 107, 331). Man erhitzt Ammoniumacetat fünf bis sechs Stunden lang auf 230° (nicht in eisernen Gefäfsen ausführbar) (HOFMANN, *B.* 15, 980). Etwa beigemengtes essigsaures Ammoniak entfernt man durch Trocknen des Acetamids über CaO (MENSCHUTKIN, *Ж.* 17, 259). — Eigenthümlich riechende hexagonale Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 82—83° (HOFMANN, *B.* 14, 2729). Siedep.: 222° (kor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekularbrechungsvermögen = 25,01 (ber. = 25,6) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135. Chlor, in geschmolzenes Acetamid geleitet, erzeugt Acetchloramid. Acetamid löst sich in Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes. Wendet man gleiche Moleküle Acetamid und Brom an und giebt Kalilauge oder verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht Acetbromamid; mit koncentrirter Natronlauge wird hierbei das Natriumsalz des Acetbromamiddibromids gebildet. Wendet man 1 Mol. Brom und 2 Mol. Acetamid an, so erhält man auf Zusatz von Kalilauge Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 15, 407). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetamid entsteht etwas Aethylalkohol; mit Kupfer-Zink entsteht ebenfalls Alkohol, neben etwas Aldehyd (ESSNER, *Bl.* 42, 98). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat, entsteht viel Acetonitril, neben sehr wenig Diacetamid (FRANCHIMONT, *R.* 2, 344). Beim Erhitzen von Acetamid mit Natriumalkoholat auf 170—200° entsteht Aethylamin (SEIFERT, *B.* 18, 1357). Verlauf der Zerlegung des Acetamids durch wässerige Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 27, 1.

Verbindungen: STRECKER, *A.* 103, 321. — $Zn(C_2H_3O.NH)_2$ entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). — Amorphes Pulver; giebt mit Wasser Acetamid. — $Hg(C_2H_3O.NH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von gelbem HgO in eine wässerige Acetamidlösung. Krystallisirt aus Weingeist in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWNIKOW, *J.* 1863, 325). — $Ag(C_2H_3O.NH)$. Schuppen.

$2(C_2H_3O.NH_2).HCl$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. — Krystallisirt aus Alkohol in langen, speerförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin $C_2H_6N_2$, Essigsäure, Acetylchlorid und Salmiak. — $C_2H_3O.NH_2.HCl$ (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1896). — $C_2H_3O.NH_2.HNO_3$. Sehr sauer reagirende Krystalle. Schmelzp.: 98° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 340). Zerfliefslich. Schwer löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$. Entwickelt beim Erwärmen Essigsäure, CO_2, N_2O und Salpetersäure. Versetzt man das Nitrat mit höchst koncentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Zersetzung glatt nach der Gleichung: $C_2H_3O.NH_2.HNO_3 = N_2O + H_2O + C_2H_3O.OH$ (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95).

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Amid des Acetamids. **Acetchloramid** $C_2H_4ClNO = C_2H_3O.NHCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid; beim Uebergiefsen von Acetbromamid mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 15, 410). $2C_2H_3O.NHBr + HCl = C_2H_3O.NHCl + C_2H_3O.NH_2 + Br_2$. — Gleicht dem Acetbromamid. Schmelzp.: 110°. Löslich in Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in Acetamid und Chlor.

Acetbromamid $C_2H_4BrNO + H_2O = C_2H_3O.NHBr + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches gleicher Moleküle Acetamid und Brom mit Kali (HOFMANN). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Aether). Schmilzt unter Wasserabgabe bei 70—80°, im wasserfreien Zustande bei 108°. Leicht löslich in kaltem Aether. Setzt sich mit Salzsäure um in Acetchloramid und Brom. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Acetamid, Brom, etwas HBrO, Methylacetylharnstoff und Methylamin. Mit Silbercarbonat tritt heftige Umsetzung in Methylcarbimid und CO_2 ein. $2C_2H_3O.NHBr + Ag_2CO_3 = 2CH_3.N.CO + 2AgBr + CO_2 + H_2O$. Löst sich in koncentrirter Natronlauge unter Bildung des in haarfeinen Krystallen sich abscheidenden Salzes $C_2H_3O.NBrNa$. Kocht man die alkalische Lösung, so erfolgt eine heftige Reaktion, und es entstehen HBr, CO_2 und Methylamin, offenbar die Zersetzungsprodukte des vorher gebildeten Methylcarbimids $C_2H_3O.NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + NH_2(CH_3)$. Ammoniak wirkt äufserst heftig auf Acetbromamid ein und erzeugt Acetamid, HBr und Stickstoff. $3C_2H_3O.NHBr + 2NH_3 = 3C_2H_3O.NH_2 + 3HBr + N_2$. Anilin wirkt nicht minder heftig ein und liefert Acetanilid und Tribromanilin, ohne freien Stickstoff. Ebenso erhält man mit Phenol Tribromphenol und Acetamid. Beim Erwärmen (gleicher Moleküle) von Acetamid und Acetbromamid mit Natronlauge wird Methylacetylharnstoff gebildet. Liefert mit Brom und Kalilauge Acetdibromamid.

$C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + H_2O$. *Bildung.* Durch Versetzen eines Gemisches aus (1 Mol.) Acetamid und (1 Mol.) Brom mit koncentrirter Natronlauge (HOFMANN). $C_2H_3O.NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + 2H_2O + NaBr$. — Rektanguläre Platten. Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in NaBr und Acetdibromamid.

Acetdibromamid $C_2H_3Br_2NO = C_2H_3O.NBr_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Acetbromamid und (1 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 413). Beim Versetzen einer verdünnten Acetamidlösung mit (1 Mol.) Brom und Natronlauge, infolge der Zerlegung von zunächst gebildetem Acetbromamidnatriumdibromid $C_2H_3O.NNaBr.Br_2$. — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 100°. Verflüchtigt sich, in höherer Temperatur, unter theilweiser Zersetzung. Unzersetzt löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBrO und Acetbromamid und dann in Acetamid. Setzt sich mit Salzsäure in Brom und Acetchloramid, resp. Acetamid, um. Verbindet sich mit Acetamid zu Acetbromamid. Wird von überschüssigem Kali in Stickstoff, essigsaures und unterbromigsaures Salz zerlegt.

Methylacetamid $C_3H_7NO = C_2H_3O.NH.CH_3$. *Bildung.* Aus Essigäther und Methylaminlösung bei 150°; entsteht, neben mehreren anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2729). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 28°. Siedep.: 206°. — $C_3H_7NO.HNO_3$. Grofse, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 58° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 341). Zerfällt mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) nach der Gleichung: $C_3H_7NO + 2HNO_3 = N_2O + NO_3.CH_3 + C_2H_4O_2 + H_2O$.

Dimethylacetamid $C_4H_9NO = C_2H_3O.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Dimethylamin, gelöst in viel Aether (FRANCHIMONT, *R.* 2, 332). — Flüssig. Siedep.: 165,5° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,9405 bei 20°. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), in der Kälte, nicht sofort angegriffen; beim längeren Stehen erfolgt Spaltung in Essigsäure und Nitrodimethylamin.

Aethylacetamid $C_4H_9NO = C_2H_3O.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Aus Aethylcarbimid und Essigsäure (WÜRTZ, *A.* 88, 315). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 0,942 bei 4,5° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). PCl_5 wirkt heftig ein unter Bildung der Base $C_8H_{15}ClN_2$.

Chloräthylacetamid $C_4H_8ClNO = C_2H_3O.N.C_2H_5.Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

Diäthylacetamid $C_6H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 185—186; spec. Gew. = 0,9248 bei 8,5° (WALLACH, *A.* 214, 235).

Diacetamid $C_4H_7NO_2 = NH(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Zersetzen von Triacetodiamid mit Salzsäure (STRECKER, *A.* 103, 327). Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* 1, 574). $CH_3.CN + C_2H_3O.OH = NH(C_2H_3O)_2$. Beim Kochen von Methylacetylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 14, 2731). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.: 82° (HOFMANN). Siedep.: 210—215° (GAUTIER). Reagirt neutral. In Wasser sehr leicht löslich; in Aether und Ligroïn weit leichter als Acetamid. Verbindet sich nicht mit Säuren; beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Diacetamid wird kein Niederschlag gefällt (Unterschied und Trennung von Acetamid). Zerfällt beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und NH_3. Erwärmt sich stark beim Uebergiefsen mit Natronlauge (Acetamid erwärmt sich hierbei nicht). Entwickelt mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) viel N_2O (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348).

Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht, neben salzsaurem Acetamid, ein Körper $C_4H_8ClNO_2$ = salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, *B.* 8, 832; 9, 1135).

Methyldiacetamid $C_5H_9NO_2 = (C_2H_3O)_2.NCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diacetamid und Methylcarbimid, beim Kochen von Methylacetylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 14, 2731). $NH(CH_3).CO.NH(C_2H_3O) + 2(C_2H_3O)_2O = (C_2H_3O)_2.N.CH_3 + NH(C_2H_3O)_2 + CO_2 + C_2H_3O.OH$. — Flüssig. Siedep.: 192°. Mit Wasser mischbar. Wird von Salzsäure in Methylamin und Essigsäure gespalten. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Acetanilid und Methylacetamid. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) viel N_2O (FRANCHIMONT, *R.* 2, 348).

Aethyldiacetamid $(C_2H_3O)_2NC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethylcarbimid mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566). $(C_2H_3O)_2O + C_2H_5.N.CO = (C_2H_3O)_2N(C_2H_5) + CO_2$. — Flüssig. Siedep.: 185—192°; spec. Gew. = 1,0092 bei 20° (W.).

Triacetamid $C_6H_9NO_3 = N(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf 200° (WICHELHAUS, *B.* 3, 847). — Krystallisirt aus Aether

in kleinen, weifsen Nadeln. Schmelzp.: 78—79°. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit Ag_2O. Zerfällt leicht in Essigsäure und NH_3.

Triacetodiamid $C_6H_{12}N_2O_3 = (C_2H_3O)_3N_2H_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrome (STRECKER, *A.* 103, 327). Beim Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). $2C_2H_5.CN + 3C_2H_3O.OH + H_2O = (C_2H_3O)_3N_2H_3 + 2C_3H_5O.OH$. — Nadeln. Siedep.: 212—217°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkali, in Essigsäure und Ammoniak. Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet werden. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetamid gefällt und Diacetamid bleibt in Lösung.

Diacetylmethenylamidin $CH_2N_2(C_2H_3O)_2$ s. S. 922.

Triacetylformadil $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$ s. S. 922.

Anhydrodiacetyläthenylamidin $C_6H_8N_2O$ s. S. 923.

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Acetyl des Acetamids.

Chloracetamid $C_2H_4ClNO = CH_2Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf Chloressigsäureäthylester oder auf Chloracetylchlorid (WILLM, *A.* 102, 110). — *Darstellung.* Man vermischt, ohne zu schütteln, 1 Vol. Chloressigester mit 2 Vol. koncentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallirt (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 5). Man leitet trockenes Ammoniakgas in stark gekühlten Choressigsäureäthylester (H. BAUER, *A.* 229, 165). — Dicke, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 119,5° (M., J.); 116° (BAUER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 224—225° bei 743 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24°, woraus es in breiten Blättern krystallisirt (WILLM). Liefert mit Brom und Kalilauge Chlormethyl-Chloracetylharnstoff $NH(CH_2Cl).CO.NH(CO.CH_2Cl)$. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *A.* 184, 30. — $(C_2H_2ClO.NH)_2Hg$. Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

Dichloracetamid $C_2H_3Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Dichloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (GEUTHER, *J.* 1864, 317). Beim Schütteln einer koncentrirten wässerigen Lösung von Chloralhydrocyanid $C_2HCl_3O.CNH$ mit wässerigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1066). — *Darstellung.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Chloralammoniak mit KCN (SCHIFF, SPECIALE, *G.* 9, 338). — Grofse, monokline Säulen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233—234° bei 745 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). PCl_5 wirkt auf das Amid und bildet den schön krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper $CHCl_2.CCl:N.POCl_2$ (WALLACH, *A.* 184, 28).

Dichloracetäthylamid $C_4H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_2H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 225—227° (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 223). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Bei der Einwirkung von PCl_5 entstehen: 1. Das Chlorid $CHCCl_2.CCl_2.N(C_2H_5).POCl_2$ — Siedep.: 140—150°, und 2. das Imidchlorid $CHCl_2.CCl:N(C_2H_5)$ — Siedep.: 161—164°, geht durch Wasser rasch in Dichloracetäthylamid über.

Trichloracetamid $C_2H_2Cl_3NO = CCl_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Perchlorameisensäureäthylester, Perchloressigsäure-Aethylester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 56, 286; CLOËZ, *A.* 60, 261). — *Darstellung.* Aus Trichloressigester und NH_3. — Krystallisirt aus kochendem Wasser in monoklinen (BODEWIG, *J.* 1881, 669) Tafeln. Schmelzp.: 135—136°; Siedep.: 238—239°. Leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid ein und erzeugt das gechlorte Amid $CCl_3.CO.NHCl$. Dasselbe bildet, zum Theil unzersetzt siedende, Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 121° (STEINER, *B.* 15, 1607). Liefert mit NH_3 Trichloracetamid. Einbasische Säure. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze bildend. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es langsam: $CCl_3.CO.NHCl + 7KHO = 4KCl + K_2CO_3 + K.CHO_2 + NH_3 + 2H_2O$ (CLOËZ). — $CCl_3.CO.NClK$. Krystalle (STEINER).

Trichloracetamid und PCl_5 bilden den Körper $C_2Cl_6NPO = CCl_3.CCl:N.POCl_2$. Blättrige Krystallmasse; Schmelzp.: 78—81°; Siedep.: 255—259°. Sehr unbeständig (WALLACH, *A.* 184, 23).

Trichloracetäthylamid $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_2H_5)$. Grofse, viereckige Tafeln. Schmelzp.: 74°; Siedet unter geringer Zersetzung bei 229—230° (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 225). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Liefert beim Behandeln mit PCl_5 das flüssige Imidchlorid $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$, welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regenerirt.

Bromacetamid $C_2H_4BrNO = CH_2Br.CO.NH_2$. *Bildung.* Man schüttelt Bromessigsäureäthylester mit 20procentigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dibromacetamid $C_2H_3BrNO = CHBr_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Dibromessigsäureäthylester und Ammoniak (SCHÄFFER, *B.* 4, 369). Aus Pentabromaceton und Ammoniak (CLOËZ, *A.* 122, 121). Aus Asparagin und Brom, neben Tribromacetamid (GUARESCHI, *B.* 9, 1435). — *Darstellung.* Man schüttelt Dibromessigester mit 6 Vol. 20procentigem, wässerigem Ammoniak (KESSEL, *B.* 11, 2116). — Nadeln. Schmelzp.: 156° (SCHÄFFER).

Tribromacetamid $C_2H_2Br_3NO = CBr_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von Brom auf Asparagin (GUARESCHI, *B.* 9. 1435). Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Perbromaceton (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1148). — Monokline (BREZINA, *J.* 1881, 673) Blättchen; schmilzt bei 120—121°; sublimirt unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in CO_2, NH_3 und Bromoform. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem CS_2, Benzol oder Chloroform, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Chlorbromacetamid $C_2H_3ClBrNO = CHClBr.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorbromessigsäureäthylester und wässerigem Ammoniak (CECH, STEINER, *B.* 8, 1174). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Chlordibromacetamid $C_2H_2ClBr_2NO = CClBr_2.CO.NH_2$. Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (NEUMEISTER, *B.* 15, 604).

Dichlorbromacetamid $C_2H_2Cl_2BrNO = CCl_2Br.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Dichlorbromessigsäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak, in der Kälte (NEUMEISTER, *B.* 15, 603). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—255°. Sehr leicht löslich in Aether, mäfsig leicht in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$.

Jodacetamid $C_2H_4JNO = CH_2J.CO.NH_2$. *Bildung.* Man lässt eine alkoholische Lösung von Chloracetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 6). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 157° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

Dijodacetamid $C_2H_3J_2NO = CHJ_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid (CURTIUS, *B.* 18, 1285). $N_2.CH.CO.NH_2 + J_2 = C_2H_3J_2NO + N_2$. Aus Dijodessigsäureäthylester und NH_3 (CURTIUS). — Prismen. Wird bei 170° gelb, erweicht gegen 198° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 201 bis 202°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit HCl kaum angegriffen. Wird von heifser, koncentrirter Kalilauge schwer zersetzt.

Thioacetamid $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Acetonitril und H_2S (BERNTHSEN, *A.* 192, 46). — *Darstellung.* Aus Acetamid und P_2S_5 (HOFMANN, *B.* 11, 340). — Monosymmetrische Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 107,5—108,5°. In Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit $HgCl_2$ eine schwerlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Sehr leicht veränderlich: Säuren oder Basen zerlegen das Thioamid in Essigsäure, NH_3 und H_2S. Mit Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S.

Nitrothioacetamid $C_2H_4N_2O_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2$. *Bildung.* Trocknes Knallquecksilber wird, unter absolutem Aether, durch trocknen H_2S zerlegt (STEINER, *B.* 8, 1177; 9, 779). $CHg(NO_2).CN + 2H_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2 + HgS$. — Mikroskopische Krystallnadeln. In Wasser unslöslich, löslich in Aether und Alkohol. Verpufft unter 100°. Zerfällt in ätherischer Lösung mit H_2S in Rhodanammonium und Oxalsäure. $2CH_2(NO_2).CS.NH_2 + H_2S = 2NH_4.SCN + C_2H_2O_4 + S$. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser: $CH_2(NO_2).CS.NH_2 = CO_2 + NH_4.SCN$.

Amid der Sulfodiessigsäure $C_4H_8N_2SO_4 = (NH_2.CO.CH_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester der Sulfodiessigsäure und konc. NH_3 (LOVEN, *B.* 17, 2821). — Glänzende Blättchen. Bräunt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Amid der Selendiglykolsäure s. S. 741 (Thiosäuren).

Amidoacetamid (Glycinamid) $C_2H_6N_2O = NH_2.CH_2.CO.NH_2$. Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf 155—165° (HEINTZ, *A.* 150, 67). Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 148, 190). — *Darstellung.* 1 Volum Chloressigester bleibt mit 8 Volum gesättigtem alkoholischem Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischem $PtCl_4$ und Aether gefällt. Durch wenig lau-

warmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (H., *A.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit Ag_2O erhalten. Es ist fest, in Wasser äufserst leicht löslich, reagirt stark alkalisch und verbindet sich direkt mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in NH_3 und Glycin. — $C_2H_6N_2O.HCl$. *Darstellung.* Aus dem Platindoppelsalz und Salmiak. — Monokline Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. — $(C_2H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Klinorhomboëdrische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

Acetoamidacetamid (Aceturamid) $C_4H_8N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Acetursäureäthylester und wässerigem Ammoniak (CURTIUS, *B.* 17, 1674). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von NH_3.

Diglykolamidsäureamid $C_4H_9N_3O_2 = NH(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, 177). — *Darstellung.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol sechs Stunden lang auf 60—70° erhitzt. Ein Ueberschufs an NH_3 ist zu vermeiden. Die Lösung wird über H_2SO_4 vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag mit Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vakuum etwas Salmiak ab und fällt mit absolutem Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Theil in Lösung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch $PtCl_4$ und Aether gefällt; durch heifses Wasser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiak getrennt. Die Hydrochloride beider Amide werden mit Ag_2O zersetzt, die Lösung mit H_2S behandelt und dann im Vakuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid.

Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol ist es fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. — $C_4H_9N_3O_2.HCl$. Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_4H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_4H_9N_3O_2.HCl.AuCl_3$. Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

Triglykolamidsäureamid $C_6H_{12}N_4O_3 = N(CH_2.CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Die alkoholische Lösung des Esters dieser Säure wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl$. Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln oder Blätter. Schwer löslich in Wasser.

Cyanacetamid $C_3H_4N_2O = CH_2(CN).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Cyanessigsäureäthylester und NH_3 (HOFF, *J.* 1874, 561). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

Rhodanacetamid $C_3H_4N_2SO = CH_2(S.CN).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Rhodanessigsäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak (CLAESSON, *B.* 10, 1349). — In Wasser und Alkohol schwer lösliche, lange Nadeln.

Acetamid und Aldehyde. **Aldehydacetamid** $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 169°. Wird durch Säuren gespalten.

Chloralacetamid $C_4H_6Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral; aus Chloralammoniak und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 168). — Krystallisirt aus Wasser in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156°. Löst sich reichlich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Destilliren in seine Komponenten (WALLACH, *B.* 5, 255). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120° entsteht Chloraldiacetamid $CCl_3.CH(OC_2H_3O).NH(C_2H_3O)$ — Prismen; Schmelzp.: 117—118°; zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure und Chloralacetamid (SCHIFF). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: Trichloräthylidendiacetamid = $CCl_3.CH(NH.C_2H_3O)_2$ entsteht beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril (HÜBNER, *Z.* 1871, 712 und *B.* 6, 109; HEPP, *B.* 10, 1651). $CCl_3.CHO + 2CH_3.CN + H_2O = C_6H_9Cl_3N_2O_2$. Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Krystallisirt aus Eisessig in Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Verbindung $C_{14}H_{18}Cl_8N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben KCl, HCN und Kaliumacetat, bei der Einwirkung von KCN auf eine alkoholische Lösung von Chloralacetamid (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol,

Aether und in warmem Wasser. Giebt die Jodoformreaktion, zersetzt sich aber nicht beim Kochen mit Wasser.

Chloraldichloracetamid $C_4H_4Cl_5NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH.C_2HCl_2O$. *Bildung.* Aus Chloral und Dichloracetamid (SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit KCN Dichloracetamid, KCl und Kaliumdichloracetat.

Bromalacetamid $C_4H_6Br_3NO_2 = CBr_3.CH(OH).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°.

Chlordibromaldehydacetamid. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601).

Butyrchloralacetamid $C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Butyrchloral mit Acetamid (PINNER, *A.* 179, 40), oder aus Butyrchloralammoniak und Essigsäureanhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

3. Propionamid $C_3H_7NO = C_2H_5.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Propionsäureäthylester und Ammoniak (SESTINI, *Z.* 1871, 34). — *Darstellung.* Durch Erhitzen von Ammoniumpropionat auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 981). — Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Blättern. Schmelzp.: 75—76° (SESTINI); 77° (HOFMANN); 79°; Siedep.: 213° (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 517). Spec Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). — $2(C_3H_5O.NH_2).HCl$ (SESTINI). — $(C_3H_5O.NH)_2Hg$. Quadratische Tafeln (SESTINI).

Propionbromamid $C_3H_6BrNO = C_3H_5O.NHBr$. *Darstellung.* Man versetzt ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (1 Mol.) Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit und schüttelt dann mit Aether aus (HOFMANN, *B.* 15, 753). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien in CO_2, HBr und Aethylamin gespalten.

Versetzt man ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (2 Mol.) Brom, in der Kälte, mit (2 Mol.) Aetznatron, so scheidet sich

Propionbromamidnatrium-Dibromid $C_3H_5O.NNaBr.Br_2$ in gelben Blättern ab. Es wird von Wasser sofort zerlegt unter Bildung von Propiondibromamid $C_3H_5O.NBr_2$ das in röthlichen Nadeln krystallisirt und gegen 100° schmilzt.

Diacetopropiondiamid $C_7H_{14}N_2O_3 = NH_2.C_3H_5O + NH(C_2H_3O)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127). $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2H_3 + C_3H_5O.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 220°. Zerfällt mit Kalilauge in Essigsäure, Propionsäure und NH_3.

α-Chlorpropionamid $C_3H_6ClNO = CH_3.CHCl.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von α-Chlorpropionsäureäthylester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592). — Schüppchen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$α_2$-Dichlorpropionamid $C_3H_5Cl_2NO = CH_3.CCl_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus $α_2$-Dichlorpropionsäureäthylester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO, *B.* 3, 467). Aus $α_2$-Dichlorpropionsäurechlorid und NH_3 (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Krystallisirt aus schwachem Weingeist in monoklinen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Blättern. Schmelzp.: 116°. In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. — $2(C_3H_3Cl_2O.NH_2).HgO$. Kleine Nadeln (OTTO, *A.* 132, 184).

β-Jodpropionamid $C_3H_6JNO = CH_2J.CH_2.CO.NH_2$. Tafeln. Schmelzp.: 100° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128). Leicht löslich in Wasser.

α-Amidopropionamid (?) $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *Darstellung.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit NH_3 und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlage wird durch H_2S entbleit und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit.

Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether, Schmilzt oberhalb 250°. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfließliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen CO_2, NH_3 und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. — $C_3H_8N_2O.HCl$.

β-Cyanpropionamid $C_4H_6N_2O = CH_2(CN).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylencyanid, beim Digeriren von Aethylenbromid mit KCN und Alkohol

(PINNER, *B.* 16, 360). — Grofse, glänzende, gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Tetrachlorcyanpropionamid $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$ s. S. 975.

4. Buttersäureamide C_4H_9NO. 1. Normalbutyramid $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von buttersaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 982). — Tafeln. Schmelzp.: 115° (CHANCEL, *A.* 52, 294). Siedep.: 216° (BUCKTON, HOFMANN, *J.* 1856, 516). Sehr löslich in Wasser.

Trichlorbutyramid $C_4H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Trichlorbutyrchlorid und NH_3 (JUDSON, *B.* 3, 788). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. In kaltem Wasser schwer löslich.

β-Amidobutyramid $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus β-Chlorbuttersäureäthylester und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak bei 80—90° (BALBIANO, *B.* 13, 312). — Syrupöse Flüssigkeit; löst sich reichlich in Wasser und heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether. — $C_4H_{10}N_2O.HCl$. Undeutlich krystallinisch. — $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

2. Isobutyramid $(CH_3)_2.CH.CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von trockenem Ammoniumisobutyrat auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 982). — Schmelzp.: 100—102°; Siedep.: 216—220° (LETTS, *B.* 5, 672). Schmelzp.: 124,5° (MÜNCH, *A.* 180, 340); 128—129° (HOFMANN). In Wasser leicht löslich.

Isobutyrbromamid $C_4H_8BrNO = C_4H_7O.NHBr$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von 2 Mol. Isobutyramid und 1 Mol. Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 755). — Grofse, durchsichtige Nadeln. Schmelzp.: 92°. Löslich in Wasser und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Brom, Isobutyramid und Diisobutyramid. Wird von Aetzalkalien in CO_2, HBr und Isopropylamin gespalten. Beim Erwärmen mit trockener Soda tritt Zerlegung in HBr und Isopropylcarbimid ein.

Diisobutyramid $C_8H_{15}NO_2 = NH(C_4H_7O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Isobutyramid, beim Behandeln von Isobutyrylchlorid mit NH_3 (HOFMANN, *B.* 15, 981). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt schon unter 100°. Zerfällt bei rascher Destillation in Isobuttersäure und Isobutyronitril. Unlöslich in Wasser (Trennung vom Isobutyramid).

5. Valeriansäureamide $C_5H_{11}NO$. 1. Normal-Valeramid $CH_3(CH_2)_3.CO.NH_2$. Sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 114—116° (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 69). Riecht schweifsartig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. Isovaleramid $(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von isovaleriansaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Schmelzp.: 126—128°; Siedep.: 230—232° (LETTS, *B.* 5, 673).

Isobutylameisensäureamid schmilzt bei 135° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

α-Amidoisovaleramid $C_5H_{12}N_2O = (CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht beim Auflösen von 3 g salzsaurem α-Amidoisovaleronitril in 10 g rauchender Salzsäure (LIPP, *A.* 205, 18). — $C_5H_{12}N_2O.HCl$. Monokline Tafeln oder Nadeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 809). Leicht löslich in Wasser, siemlich schwer in absolutem Alkohol. Durch Ag_2O wird daraus das freie Nitril $C_5H_{12}N_2O$ abgeschieden, das krystallinisch und leicht löslich in Wasser ist. Es reagirt alkalisch, zieht CO_2 an und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in NH_3 und Amidoisovaleriansäure. — $(C_5H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, tetragonale Prismen. Leicht löslich in Wasser.

3. Trimethylacetamid $(CH_3)_3.C.CO.NH_2$. Blättchen (BUTLEROW, *A.* 174, 374).

6. Capronsäureamide $C_6H_{13}NO$. 1. Normalcapronamid $CH_3(CH_2)_4.CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von capronsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Krystallblätter. Schmelzp,: 100° (H., *B.* 17, 1411). Siedep.: 255° (HENRY, *B.* 2, 490). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2. Isobutylacetamid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von isobutylessigsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Schmelzp.: 120° (H., *B.* 17, 1411). Gleicht dem Capronamid.

3. Methylpropylacetamid $CH_3.CH(C_3H_7).CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in kaltem Wasser (KELBE, WARTH, *B.* 15, 311). — $Hg(C_6H_{12}NO)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 158°.

7. Oenanthsäureamid $C_7H_{15}NO = C_7H_{13}O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von önanthsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 983). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 95° (MALERBA, *A.* 91, 103). Siedep.: 250—258° (MEHLIS, *A.* 185, 368).

8. Caprylsäureamid $C_8H_{17}NO = C_8H_{15}O.NH_2$. Blätter. Schmelzp.: 110°. Siedet nicht unzersetzt (FELLETAR, *J.* 1868, 624).

Das durch Erhitzen von caprylsaurem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 15, 983) oder aus Nonylsäureamid $C_8H_{17}.CO.NH_2$ bereitete Caprylsäureamid schmilzt bei 105—106° (HOFMANN, *B.* 17, 1408). 100 Thle. siedendes Wasser lösen 0,454 Thle. Amid; fast unlöslich in kaltem Wasser.

α-Amidocaprylamid $C_8H_{18}N_2O = C_6H_{13}.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Nitril, durch Einleiten von Salzsäuregas in dessen wässerige Lösung, ohne abzukühlen (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 128). Der erhaltene Niederschlag des salzsauren Salzes wird aus Alkohol umkrystallisirt, durch NH_3 zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch, reagirt stark alkalisch, zieht CO_2 aus der Luft an. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Amidocaprylsäure und NH_4Cl.

$C_8H_{18}N_2O.HCl$. Kleine, flache Säulen. — $(C_8H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Tafeln, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. — Aus dem salzsauren Salz wird durch Natriumdicarbonat das Salz einer complicirten Carbaminsäure gefällt. $(C_8H_{18}N_2O)_2.CO_2 = C_8H_{17}N_2O.CO.O(C_8H_{19}N_2O)$. Die Lösung dieses Salzes, giebt erst beim Kochen mit $BaCl_2$, einen Niederschlag von $BaCO_3$.

9. Amide $C_9H_{19}NO = C_9H_{17}O.NH_2$.

1. Pelargonsäureamid. Blättchen. Schmelzp.: 92—93° (SCHALFEJEW, *B.* 6, 1252; *Ж.* 6, 119).

Das Amid, durch Erhitzen von pelargonsaurem Ammoniak auf 230° bereitet (mit Pelargonsäure aus Undecylensäure), bildet eine perlmutterglänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *B.* 15, 984). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. Isononylamid. Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali entsteht ein bei 91°, und aus Isononylsäureäthylester mit NH_3 ein bei 105° schmelzendes Amid (KULLHEM, *A.* 176, 308).

10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{21}NO = C_{10}H_{19}O.NH_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von caprinsaurem Ammoniak auf 230° (die Caprinsäure durch Oxydation von Fuselöl bereitet) (HOFMANN, *A.* 15, 984). — Schmelzp.: 98° (H.; vgl. ROWNEY, *A.* 79, 243).

11. Laurinamid $C_{12}H_{25}NO = C_{12}H_{23}O.NH_2$. *Darstellung.* Aus Laurinsäurechlorid und NH_3 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1729). — Schmelzp.: 102°.

12. Myristinsäureamid $C_{14}H_{29}NO = C_{14}H_{27}O.NH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Trimyristin $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MASINO, *A.* 202, 174). Aus Myristinsäureäthylester und koncentrirtem wässerigem Ammoniak bei 250°; durch Erhitzen von myristinsaurem Ammoniak, im Rohr, auf 230° (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Schuppen. Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Aether.

13. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{33}NO = C_{16}H_{31}O.NH_2$. Schmelzp.: 101,5° (CARLET, *J.* 1859, 367); 106—107° (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730).

14. Stearinsäureamid $C_{18}H_{37}NO = C_{18}H_{35}O.NH_2$. *Bildung.* Aus Stearinsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (CARLET, *J.* 1859, 367) oder besser mit wässerigem NH_3 auf 180° (HOFMANN, *B.* 15, 984). Entsteht auch beim Erhitzen von stearinsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN). — Schmelzp.: 107,5° (CARLET); 108,5 bis 109° (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730).

15. Arachinsäureamid $C_{20}H_{41}NO = C_{20}H_{39}O.NH_2$. Schmelzp.: 98—99° (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 262).

B. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. β_2-Dichlorakrylamid $C_3H_3Cl_2NO = CCl_2:CH.CO.NH_2$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 112—113° (WALLACH, *A.* 193, 25).

2. Crotonamid $C_4H_7NO = CH_3.CH:CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Chlorbuttersäureäthylester, beim Stehen von salzsaurem Chlorbutyrimidoäthyläther an der Luft (PINNER, *B.* 17, 2008). $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl = C_4H_7NO + C_2H_5Cl + HCl$. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 149—152°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; löslich in Aether.

Aus Crotonsäure direkt vermochten BEILSTEIN und WIEGAND (*B.* 18, 483) nur ein flüssiges Amid darzustellen.

β-Chlorcrotonamid $C_4H_6ClNO = CH_3.CCl:CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus β-Chlorcrotonsäurechlorid und wässerigem Ammoniak (SARNOW, *A.* 164, 103). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausaurem Butyrchloral in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). — $C_4H_5Cl_3O.CNH + 4NH_3 = C_4H_4ClO.NH_2 + 2NH_4Cl + NH_4.CN$. — Blättchen. Schmelzp.: 107°; Siedep.: 230—240° (S.); Schmelzp.: 112° (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

3. Oelsäureamid $C_{18}H_{35}NO = C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt Mandelöl (ROWNEY, *J.* 1856, 532) oder Haselnussöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, *J.* 1859, 368). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 75° (C.), 78—81° (R.).

Elaïdinsäureamid $C_{18}H_{33}O.NH_2$. *Bildung.* Aus Elaïdin (elaïdinsaurem Glycerin) und alkoholischem NH_3 (ROWNEY, *J.* 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92—94°.

C. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Sorbinsäureamid $C_6H_9NO = C_6H_7O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Sorbinsäure und Ammoniak (HOFMANN, *A.* 110, 138). — Nadeln. Leicht schmelzbar. Löslich in Wasser und Alkohol.

2. Campholensäureamid (Isocampheroxim) $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{15}.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils dieser Säure $C_{10}H_{15}N$ mit alkoholischem Kali (NÄGELI, *B.* 17, 806). Man versetzt das Produkt mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus wässerigem Alkohol um. Entsteht auch beim Erhitzen von campholensaurem Ammoniak $C_{10}H_{15}O_2.NH_4$ auf 250° (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* 17, 2071). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 125°. Destillirt nur in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser. Löslich in koncentrirten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Destillirt nur in kleinen Proben unzersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat und Methyljodid keinen Methyläther.

D. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

Die Amide der Oxysäuren $OH.R_nH_{2n}.CO_2H$ entstehen, analog jenen der einbasischen Säuren, durch Behandeln der Anhydride $C_nH_{2n-2}O_2$ oder der Ester $OH.R_nH_{2n}.CO_2.R_1$ mit Ammoniak (resp. primären Alkoholbasen). Man kann sie aber auch aus den Estern der substituirten Säuren $C_nH_{2n}O_2$ erhalten: $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + CH_3.NH_2 + H_2O = OH.CH_2.CO.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH$. Sie entstehen ferner durch Behandeln der zugehörigen Nitrile mit Säuren. $CCl_3.CH(OH).CN + H_2O = CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$.

Da die Aethersäuren $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$ sich durchaus wie beständige einbasische Säuren verhalten, so entstehen begreiflicherweise bei der Einwirkung von Ammoniak (resp. primärer Alkoholbasen) auf die Ester jener Säuren Amide, welche von Alkalien oder Säuren, ganz wie die Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ zerlegt werden. $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH$ und $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + KHO = C_2H_5O.CH_2.CO_2K + NH_3$. Es wird also nur das Alkoholradikal an der Carboxylgruppe durch das Ammoniak verdrängt.

Das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ — die Kohlensäure — unterscheidet sich von den homologen Säuren wesentlich dadurch, dass sie eine zweibasische Säure ist. Dem entsprechend liefert auch die Kohlensäure Amide, welche von den Amiden der übrigen Säuren $C_nH_{2n}O_3$ theilweise abweichen. Es leiten sich von der Kohlensäure ab: eine Aminsäure $NH_2.CO.OH$, ein Imid $NH.CO$ und ein Amid $NH_2.CO.NH_2$, d. h. Derivate, wie sie von zweibasischen Säuren bekannt sind. Auch das Verhalten jener Derivate entspricht ganz jenem der analogen Derivate zweibasischer Säuren. Ersetzt man in den Homologen der Kohlensäure das Hydroxyl des Alkoholrestes durch Amid, so entstehen keine Aminsäuren (wie bei der Kohlensäure), sondern man erhält die bereits

früher beschriebenen Amidosäuren. $OH.CH_2.CO_2H$ — Glykolsäure; $OH.CH_2.CO.NH_2$ — Glykolsäureamid, $NH_2.CH_2.CO_2H$ — Amidoessigsäure, $NH_2.CH_2.CO.NH_2$ — Amidoacetamid.

1. Amide der Kohlensäure.

1. **Carbaminsäure** (Amidoameisensäure) $CH_3NO_2 = NH_2.CO.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Carbaminsaure Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 423). Carbaminsaures Ammoniak bildet sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbinden sich zwei Volume NH_3 mit einem Volum CO_2 (GAY-LUSSAC; DAVY; ROSE, *A.* 30, 47). $2NH_3 + CO_2 = NH_2.CO_2.NH_4$. (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Ammoniumcarbonat.) Selbst beim Einleiten von NH_3 und CO_2 in Wasser entsteht carbaminsaures Salz (DIVERS, *J.* 1870, 269; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 184). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Glycin, Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 417; 16, 187). Natriumcyanamid geht, beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, zum Theil in carbaminsaures Natrium über (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 329). $CN.NHNa + 2H_2O = NH_2.CO_2Na + NH_3$ — Versetzt man ein carbaminsaures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort CO_2 entwickelt. $NH_2.CO_2.NH_4 + HCl = NH_4Cl + NH_2.CO_2H$ und $NH_2.CO_2H = CO_2 + NH_3$. Die carbaminsauren Salze sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässeriger Lösung schon in der Kälte, wenn auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von NH_3 und kohlensaurem Salz. $NH_2.CO_2K + H_2O = NH_3 + KHCO_3$. Von den Carbonaten unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsaure Alkalien geben, in verdünnter Lösung, mit $CaCl_2$ keinen Niederschlag. Die carbaminsauren Alkalien zerfallen beim Glühen in Wasser und Cyanate. $NH_2.CO_2K = CNOK + H_2O$. Die Salze der Erden unterliegen einer gleichen Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter. $(NH_2.CO_2)_2Ca = (CNO)_2Ca + 2H_2O$ und $(CNO)_2Ca = CN.NCa + CO_2$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 199). Weit beständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 180. — $NH_4.CH_2NO_2$. *Darstellung.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol trocknes Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol, im Rohr, auf 100—110° und presst sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283). Darstellung nach DIVERS: *J.* 1870, 269. — Zerfliefsliche Blättchen. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in 1½ Thln. Wasser; die Lösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. koncentrirtem Ammoniak von 15° und kann daraus durch Abkühlen krystallisirt werden (DIVERS). Zerfällt bei 59—60° vollständig in CO_2 und NH_3. Dissociationsspannung: NAUMANN, *A.* 160, 1; *B.* 18, 1157; HORSTMANN, *A.* 187, 48; ERCKMANN, *B.* 18, 1154. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf 130—140° in Harnstoff $CO(NH_2)_2$ über. — $Na.CH_2NO_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumalkoholat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert, über Schwefelsäure, alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen Natriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. — $K.CH_2NO_2$. Zerfliefslich. — $Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet in starkes Ammoniak CO_2 ein und setzt Kalkmilch hinzu, so lange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volum auf 0° abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je koncentrirter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei 100° ein Gemenge von $CaCO_3$ und unzersetztem Salz. $2Ca(CH_2NO_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3 + N_2H_4Ca_2C_3O_7$ [$= CaCO_3 + (CH_2NO_2)_2Ca$]. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium CN.NCa. — Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen $CaCl_2$: DIVERS, *J.* 1870, 270; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169 und 183. — $Sr(CH_2NO_2)_2$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. — $Ba(CH_2NO_2)_2$. Aeufserst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit $BaCl_2$ ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäureester entstehen (die Literaturnachweise s. beim Aethylester) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisenester oder auf Kohlensäureester. $ClCO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl$; — $CO_3(C_2H_5)_2 + NH_3 = NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Sie bilden sich ferner beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester): $NH.CO + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$¹, und beim Stehenlassen einer Lösung von Chlorcyan in Alkoholen (WÜRTZ, *A.* 60, 264; 79, 286): $CNCl + C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + CO.NH$ und $CO.NH + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5$. Harnstoff verbindet sich, in höherer

Temperatur mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern. $CO(NH_2)_2 + C_2H_5.OH = NH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3$. (Um das freie Ammoniak zu binden, wendet man salpetersauren Harnstoff an.)

Die Carbaminsäureester sind fest, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether, und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole; mit P_2O_5 liefern sie Alkylcarbimide. Der Wasserstoff der Amidogruppe kann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren Art entstehen durch Vereinigen von Alkylcarbimiden mit Alkoholen. [$C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$] oder durch Vermischen von Chlorameisenester mit Alkoholbasen [$Cl.CO_2.C_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl$]. Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden: $NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.Cl = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + HCl$. Gegen Aldehyde verhalten sich die Carbaminsäureester wie Alkoholbasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden direkt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure erfolgt die Vereinigung rasch (BISCHOFF, *B.* 7, 608, 1078).

Die alkylirten Carbaminsäuren sind ebensowenig existenzfähig als die freie Carbaminsäure. Dafür lassen sich aber die Chloride dieser alkylirten Säuren leicht gewinnen, z. B. $N(C_2H_5)_2.COCl$. Dieselben sind als Amide der Chlorameisensäure beim Chlorameisensäureamid abgehandelt.

Methylester (Urethylan) $C_2H_5NO_2 = NH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus CNCl und Holzgeist (ECHEVARRIA, *A.* 79, 110). — Längliche Tafeln. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 177°. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei 15° 73 Thle.

Aethylester (Urethan) $C_3H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und NH_3 (DUMAS, *A.* 10, 284). Aus Kohlensäurediäthylester und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 266). Die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält nach einiger Zeit Kohlensäureester und Carbaminsäureester (WÜRTZ, *A.* 79, 286). Beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 370; 58, 260). Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf 120—130° (BUNTE, *A.* 151, 181). Aus Cyan und alkoholischer Salzsäure (s. Cyan). — Blättchen. Schmelzp.: 47—50° (CREATH, *B.* 8, 384). Siedep.: 180° (WÜRTZ); 184° (CLOËZ, *A.* 104, 324). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° in Harnstoff über. Chlor, bei 90—100°, in Urethan geleitet, erzeugt Dichloräthylidenurethan (s. S. 994). Zerfällt beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischem Kali in Kaliumcyanat und Alkohol (ARTH, *Bl.* 41, 334). $NH_2.CO_2.C_2H_5 + KHO = CNOK + C_2H_5.OH + H_2O$.

Chloräthylester $C_3H_6ClNO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf α-Chlorameisensäurechloräthylester (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 174). — Große Prismen. Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Normalpropylester $C_4H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (CAHOURS, *J.* 1873, 748). Aus Chlorameisensäurepropylester und NH_3 (ROEMER, *B.* 6, 1102), — Lange Prismen. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 194 bis 196° (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

Isobutylester $C_5H_{11}NO_2 = NH_2.CO_2.C_4H_9$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 206—207° (MYLIUS, *B.* 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (HUMANN, *A.* 95, 372).

Isoamylester $C_6H_{13}NO_2 = NH_2.CO_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureisoamylester und wässerigem Ammoniak (MEDLOCK, *A.* 71, 106). — Nadeln. Schmelzp.: 60°. Siedep.: 220°. Löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Chlorid der Carbaminsäure $NH_2.CO.Cl$ s. Cyansäure.

Methylcarbaminsäureäthylester $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 170° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

Dimethylcarbaminsäureäthylester $C_5H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 139—140° (SCHREINER). Siedep. 147° bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,9725 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 223). Liefert mit Ammoniak keinen a-Dimethylharnstoff.

Aethylcarbarminsäureäthylester $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethylcarbimid $C_2H_5.N.CO$ mit absolutem Alkohol auf 100° (WÜRTZ, *J.* 1854, 565). Aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.: 174—175°. Spec. Gew. = 0,9862 bei 21°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Propylcarbaminsäureäthylester $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186°.

Anhydrochloroxypropylcarbaminsäure $CH_2Cl.\overline{CH.CH_2.NH.CO}$ (O-Brücke zwischen CH und CO) s. S. 306.

Isoamylcarbaminsäureäthylester $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Chlorameisensäure-Aethylester (CUSTER, *B.* 12, 1329). — Dickflüssiges, bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218°. Spec. Gew. = 0,93. Fast unlöslich in Wasser.

Diisoamylcarbaminsäureäthylester $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diisoamylamin und Chlorameisenester (CUSTER, *B.* 12, 1334). — Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 246—247°.

Acetylcarbaminsäureäthylester $C_5H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Carbaminsäureäthylester und Acetylchlorid (SALOMON, KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 9, 299) oder Essigsäureanhydrid (M'CREATH, *B.* 8, 1182) auf 100°. Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid, CO_2 und Essigester. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = NH_2(C_2H_3O) + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen Essigester $C_2H_3O_2.C_2H_5$, K_2CO_3 und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

Oxalcarbaminsäureäthylester $C_7H_{11}NO_5 = NH\langle^{CO_2.C_2H_5}_{C_2O_2.OC_2H_5}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 292). $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH.(C_2O_3.C_2H_5)$. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 45°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Cyancarbaminsäure (Cyanamidokohlensäure) $NH(CN).CO_2H$ s. Cyanamid.

Guanolin (Guanidokohlensäureäthylester) $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4(CO_2.C_2H_5)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem NH_3 auf 100° (NENCKI, *B.* 7, 1589). $CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + NH_3 = C_4H_9N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Blätterige Krystalle des rhombischen Systems. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmilzt bei 100° und wasserfrei bei 114—115°.

$(C_4H_9N_3O_2.2HCl)_2.PtCl_4$. — $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$. Rhombische Säulen (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 238). — $C_4H_9N_3O_2.H_2SO_4$. Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

Guanidodikohlensäurediäthylester $C_7H_{13}N_3O_4 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3$. *Bildung.* Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, *B.* 7, 1588). $CH_5N_3 + 2ClCO_2.C_2H_5 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Wird von verdünnter HCl oder H_2SO_4 leicht zersetzt.

Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. *Derivate des Acetaldehyds.* **Aethylidenurethan** $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 160). Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 629). Bei mehrtägigem Zusammenstehen von Aldehydammoniak mit Chlorameisensäure-Aethylester, in der Kälte (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 24, 124). — Nadeln. Schmelzp.: 125—126°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, rasch in Aldehyd und Urethan.

Chloräthylidenurethan $C_8H_{15}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 630). Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, *B.* 5, 81). Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Aethylidenurethan in absolutem Alkohol (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 24, 122) (Darstellung von Chloräthylidenurethan). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, *B.* 5, 83.

Dichloräthylidenurethan $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHOUSE, *A.* 33, 92; BISCHOFF, *B.* 5, 82). In dieser Reaktion entsteht, durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber, Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagiren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure: $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_6O$. Beim Einleiten von Chlor in, auf 90 bis 100° erwärmtes, Urethan (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 24, 120). I. $NH_2.CO_2.C_2H_5 + Cl_6 = CHCl_2.CHO + COCl_2 + NH_4Cl + HCl$. — II. $2C_3H_7NO_2 + CHCl_2.CHO = C_8H_{14}Cl_4N_2O_4 + H_2O$. (Darstellung von Dichloräthylidenurethan). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 120° (B.); 122° (SCHMID). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

Aethylidenpropylurethan $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2C_3H_7)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Carbaminsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Chloralurethan $C_5H_8Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 631).

Blättrige Masse. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heifsem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, schon bei 100° in seine Komponenten.

Bromalurethan $C_5H_8Br_3NO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie Chloralurethan (BISCHOFF, *B.* 7, 632). Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser.

2. **Derivat des Butyrchlorals** $C_7H_{12}Cl_3NO_3 = C_4H_5Cl_3(OH).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Butyrchloral $C_4H_5Cl_3O$, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 123—125° Zerlegt sich leicht beim Erhitzen.

3. **Derivat des Isovaleraldehyds** $C_{11}H_{22}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig koncentrirter Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 633). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Urethan und Isovaleraldehyd.

Chlorderivat $C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl.(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nur allmählich.

4. **Derivat des Furfurols** $C_{11}H_{16}N_2O_5 = C_4H_3O.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Furfurol, Urethan und etwas Salzsäure, unter Abkühlen (BISCHOFF, *B.* 7, 1081). — Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirt in langen, dünnen Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

Monothiocarbaminsäure $NH_2.CSOH$. Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:

	$NH_2.CO.SR$	$NH_2.CS.OR$
	Carbaminthiosäure	Thiocarbaminsäure

Salze konnten nur von der Carbaminthiosäure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodankalium in Alkoholen (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). $C_2H_6O + CNSK + HCl = CH_2NSO.C_2H_5 + KCl$. Mit Holgeist entsteht vorzugsweise der Ester $NH_2.CO.SCH_3$, mit Weingeist aber in gröfserer Menge der Ester $NH_2.CS.OC_2H_5$. Beim Behandeln von Aethylrhodanid mit Alkohol und Salzsäure erhält man Carbaminthiosäureester. $C_2H_5.SCN + H_2O = C_2H_5S.CO.NH_2$.

a. **Carbaminthiosäure** $NH_2.CO.SH$. Ammoniaksalz $NH_2.CO.SNH_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid (BERTHELOT, *J.* 1868, 160). $COS + 2NH_3 = NH_2.COS.NH_4$. Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässeriges Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *Darstellung.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trocknem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 7, 474).

Farblose Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat. $NH_2.COS.NH_4 + 2H_2O = (NH_4)HS + (NH_4)HCO_3$. Das trockne Salz zerfällt, im Rohr bei 130—140°, in H_2S und Harnstoff. $NH_2.COS.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$ (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässerige Lösung des Salzes, in der Kälte, mit Bleicarbonat oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat schüttelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) Beim Behandeln des Ammoniaksalzes mit Quecksilberoxyd, in der Kälte, entsteht zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff (FLEISCHER, *B.* 9, 438). $NH_2.COS.NH_4 + HgO = CNO.NH_4 + HgS + H_2O$. Säuren entwickeln aus dem Ammoniaksalz sofort Kohlenoxysulfid. Das Ammoniaksalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt, z. B. mit Bittermandelöl: $NH_2.COS.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.COS.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 240). — Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa $NH_2.CS.ONH_4$ entspricht, ergiebt sich daraus, dass dasselbe mit Aethylbromid den Ester $NH_2.COS.C_2H_5$ liefert (FLEISCHER, *B.* 9, 991).

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CO.SCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig des isomeren Esters, beim Versetzen einer kochenden, koncentrirten Lösung von Rhodankalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). — Grofse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Methylmercaptan $CH_3(SH)$ und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmercaptan, Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Ammoniak.

Aethylester (Thiourethan) $C_3H_7NSO = NH_2.CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in Thiochlorameisenester (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 256). $Cl.COS.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_2.COS.C_2H_5 + NH_4Cl$. Aus dem Ammoniaksalz $NH_2.COS.NH_4$ und Aethylbromid (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester $CO(SC_2H_5)_2$ (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Aethylrhodanid in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1083). — Blättrige Tafeln. Schmelzp.: 102° (PINNER); 108° (FLEISCHER). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf 150°, glatt in Mercaptan und Cyanursäure (P.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Mercaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden NH_3 und Mercaptan gebildet. Wird von P_2O_5 in Aethylrhodanid übergeführt. — Giebt mit $AgNO_3$, $CuSO_4$ und $HgCl_2$ weifse Niederschläge (C., S.).

Aethylcarbaminthiosäureäthylester $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus Mercaptan und Aethylcarbimid $CO.NC_2H_5$, bei 120° (HOFMANN, *B.* 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Siedep.: 204—208°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Mercaptan, CO_2, und Aethylamin.

Isoamylester (Amidocarbonylsulfamyl) $C_6H_{13}NSO = NH_2.CO.S.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in das Chlorid $C_5H_{11}S.COCl$ (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 247). Man zieht den gebildeten Ester durch Aether aus. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in NH_3, CO_2 und $C_5H_{11}.SH$. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen $C_5H_{11}.SH$ und Harnstoff. Anilin spaltet in NH_3, $C_5H_{11}.SH$ und $CO(NH.C_6H_5)_2$.

Carbaminthioglykolsäure $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Versetzt man ein rhodanessigsaures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäure sofort in Carbaminthioglykolsäure über (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 11; CLAESSON, *B.* 10, 1350). $CN.S.CH_2.CO_2H + H_2O = NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H$. — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 132—134° (CL.), bei 143° (N.) Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69). $NH_2.CO.S.CH_2.CO_2H = CNOH + (SH).CH_2.CO_2H$. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit konzentrirter Salzsäure entstehen Thioglykolsäure und Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H$. Mit Salzen schwerer Metalle ($Ag.NO_3$...) wird sofort thioglykolsaures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von NH_3 und Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure $(SO_3H).CH_2.CO_2H$, Oxalsäure, CO_2, NH_3, H_2SO_4. — $K.C_3H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAESSON). — $Ca(C_3H_4NSO_3)_2 + 2H_2O$. Feine Prismen (CL.).

Methylester $C_4H_7NSO_3 = C_3H_4NSO_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen der freien Säure mit Holzgeist und HCl; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden Lösung von rhodanessigsaurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von 50%) oder beim Erhitzen von rhodanessigsaurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAESSON). — Schuppen aus Aether. Schmelzp.: 75—80°. Liefert, beim Behandeln mit Sublimat, die Quecksilberverbindung von thioglykolsaurem Methylester. $2C_3H_4NSO_3.CH_3 + HgCl_2 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3.O.CO.CH_2.S)_2Hg$. Beim Kochen des Methylesters mit Holzgeist und Methyljodid wird Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ gebildet.

Senfölessigsäure $CS.N.CH_2.CO_2H = CO\langle{S.CH_2 \atop NH.CO}\rangle$ (?) — s. S. 978.

Carboimidocarbamindithioglykolsäure $C_6H_8N_2S_2O_5 = NH.C\langle{S.CH_2.CO_2H \atop NH.CO.S.CH_2.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Aether (CLAESSON, *B.* 14, 731). $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2S_2O_5$. — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem. Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbaminthioglykolsäure, resp. CO_2, NH_3 und Thioglykolsäure. Zerlegt Carbonate, wird aber von Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

b. **Thiocarbaminsäureester** $NH_2.CS.OR$. Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Ester der Xanthogensäuren. $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1(SH)$. Es sind krystallisirte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankalium, NH_3 und Alkohole zerlegt werden. RO.

$CS.NH_2 + KOH = CNSK + NH_3 + R(OH)$. Auch alkoholisches Ammoniak bewirkt, bei höherer Temperatur, Spaltung in Rhodanammonium und Alkohole (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 33). $RO.CS.NH_2 + NH_3 = NH_4.CNS + R(OH)$. Die Thiocarbaminsäureester verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt: $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_5H_{10}O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_5H_{10} + H_2O$.

Methylester $C_2H_5NSO = NH_2.CSO.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Ester $CH_3O.CS_2.CH_3$ oder $CH_3O.CS_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Schmelzp. 43°

Aethylester (Xanthogenamid) $C_3H_7NSO = NH_2.CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylxanthogensäureäthylester $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$ (DEBUS, *A.* 75, 128), Aethylxanthogensäuremethylester $C_2H_5O.CS_2.CH_3$ (CHANCEL, *J.* 1851, 513) oder auf Aethyldioxysulfocarbonat (DEBUS, *A.* 72, 11). $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S$. — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Mercaptan, Cyansäure und Cyanursäure. $NHCSO.C_2H_5 = C_2H_4(SH) + CNOH$. Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist und Rhodanmetall. P_2O_5 erzeugt Aethylrhodanid (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 34). Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt $C_6H_{10}N_2SO_2$.

Verbindungen mit Kupferchlorür u. s. w.: DEBUS, *A.* 82, 262. — $C_3H_7NSO.CuCl$. *Bildung.* Beim Fällen einer wässerigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem Kupfersulfat und dann mit Salzsäure. — Kleine, weiße rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich (mit brauner Farbe) in heißem Alkohol. — $2C_3H_7NSO.CuCl$. Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol. — $3C_3H_7NSO.CuCl$. — $4C_3H_7NSO.CuCl$. Große, wasserklare, rhombische Krystalle. — $2C_3H_7NSO.CuJ$. — $3C_3H_7NSO.CuJ$. — $C_3H_7NSO.Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.3Cu(CNS)$. — $C_3H_7NSO.10Cu(CNS)$. — $2C_3H_7NSO.PtCl_3$ (DEBUS, *A.* 72, 15).

Oxysulfocyanester $C_6H_{10}N_2SO_2 = S\langle{CN.OC_2H_5 \atop CN.OC_2H_5}$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser angerührtes, Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 82, 277). $2C_2H_5O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$. Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid. $6C_3H_7NSO + 4CuCl_2 = 4(C_3H_7NSO.CuCl) + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$. — Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in CO_2, Alkohol, NH_3 und Schwefel. — Giebt keine Fällungen mit $HgCl_2$, $PtCl_4$, $AgNO_3$.

Xanthogenamid und **Isovaleraldehyd**. Versetzt man ein Gemenge beider Körper mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die Verbindung $C_5H_{10}.(NH.CS.OC_2H_5)_2$ krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1083). — Dieselbe bildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 108°. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und Cyansäure. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

Isobutylester $C_5H_{11}NSO = NH_2.CS.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9O.CS_2)_2$ und alkoholischem Ammoniak (MYLIUS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren Ester $NH_2.CO.SC_4H_9$, bei der Einwirkung von HCl auf ein Gemenge von Isobutylalkohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 380). — Gelblichweiße, rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 36°. Zerfällt bei der Destillation größtentheils in Isobutylmerkaptan und Cyansäure.

Isoamylester $C_6H_{13}NSO = NH_2.CS.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Isoamyldioxysulfocarbonat und alkoholischem Ammoniak (JOHNSON, *A.* 84, 337). — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Alkylirte Thiocarbaminsäureester. **Aethylthiocarbaminsäureäthylester** $C_5H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl $C_2H_5.NCS$ und Weingeist bei 110° (HOFMANN, *B.* 2, 117). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 204 bis 208°. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Alkohol, CO_2, H_2S und Aethylamin. $NH(C_2H_5).CSOC_2H_5 + 2H_2O = C_2H_5(OH) + CO_2 + H_2S + C_2H_5.NH_2$. Mit koncentrirter H_2SO_4 entsteht COS.

Allylthiocarbaminsäureäthylester $C_6H_{11}NSO = NH(C_3H_5).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Weingeist bei 100° (HOFMANN, *B.* 2, 119). Entsteht auch, neben dem dithiocarbaminsaurem Salze $NH(C_3H_5).CS_2K$, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Senföl (WILL, *A.* 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.: 210—215° (HOFMANN); spec. Gew. = 1,036 bei 14° (WILL). Giebt mit $HgCl_2$ einen Niederschlag (WILL).

Dithiocarbaminsäure $CH_3NS_2 = NH_2.CS.SH$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz bildet sich beim Zusammentreffen von CS_2, NH_3 und Alkohol, in der Kälte (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 96; DEBUS, *A.* 73, 26). $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4$.

Aus dem Ammoniaksalz, kann durch verdünnte Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf 0—10°, die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie reagirt sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in CS_2 und dithiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, *A.* 168, 232). $2NH_2.CS_2H = CS_2 + NH_2.CS_2.NH_4$ Die freie Säure geht in koncentrirter, wässeriger Lösung rasch in Rhodanwasserstoff über (DEBUS). $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$. Die Salze gehen bei 100° in Rhodanide über. $NH_2.CS_2Mé = CNS.Mé + H_2S$.

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid weifs wird. (Unterschied der dithiocarbaminsauren Salze von den Rhodaniden.)

Salze: DEBUS. — $NH_4.(NH_2.CS_2)$. *Darstellung.* Man leitet in 600 Thln. Alkohol (von 95%) das Ammoniak aus 150 Thln. NH_4Cl (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle. CS_2 hinzu und lässt bei 30° krystallisiren (MULDER, *A.* 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Zerfliefst an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.CS_2.N(C_7H_6)_2 + 2H_2O$ (MULDER, *A.* 168, 235). — $Zn(NH_2.CS_2)_2$. Pulveriger Niederschlag. — $Pb(NH_2.CS_2)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(NH_2.CS_2)_2$. Gelber, pulvriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Diallylidenammoniumsalz $NH_2.CS_2.N(C_3H_4)_2$ s. S. 781.

Aethylester $C_3H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in Aethylrhodanid (JEANJEAN, *J.* 1866, 501). $C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS_2.C_2H_5$. Das Einleiten von H_2S muss unter dem Druck einer Wassersäule von sechs Fufs Höhe und bei 100° erfolgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von unangenehmem Geruche. Schmelzp.: 41—42°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol uud Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Mercaptan und Rhodanammonium. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5(SH) + NH_4.SCN$. Aehnlich wirkt alkoholisches Kali: $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KSCN + H_2O$. Giebt mit $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $CuSO_4$ weifse Niederschläge (S., C.). Verbindet sich direkt mit Alkyljodiden zu krystallisirten Verbindungen. $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$.

Isopropylester $C_4H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.SCN$ und H_2S (GERLICH, *A.* 178, 82). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 97°.

Alkylirte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren entstehen beim Zusammenbringen von CS_2 mit primären Alkoholbasen: $2NH_2R + CS_2 = NHR.CS_2.NH_3R$. Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilbersalz erhalten, und dieses zersetzt sich, bei der trocknen Destillation, unter Bildung von Senföl (Darstellung von Senfölen). $2NHR.CS_2NH_3R + HgCl_2 = 2NH_3RCl + (NHR.CS_2)_2Hg$ und $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN.CS + HgS + H_2S$.

Aethyldithiocarbaminsaures Aethylamin $C_5H_{14}NS_2 = NH(C_2H_5).CS_2.NH_3(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und CS_2 (HOFMANN, *B.* 1, 25). — *Darstellung.* Man versetzt eine, im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche, Lösung von Aethylamin in absolutem Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon auf dem Wasserbade, zum Theil in H_2S und Diäthylthioharnstoff $CS(NH.C_2H_5)_2$. Jod wirkt auf eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung: $5C_5H_{14}NS_2 + 6J = 2CS.NC_2H_5 + CS(NH.C_2H_5)_2 + 2CS_2 + 6NH_2(C_2H_5).HJ + 3S$ (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz, durch wenig Salzsäure, als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in CS_2 und Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt (HOFMANN, *B.* 1, 170). $2NH(C_2H_5).CS_2Ag = Ag_2S + 2CSN.C_2H_5 + H_2S$.

Diäthyldithiocarbaminsaures Diäthylamin $C_9H_{22}NS_2 = N(C_2H_5)_2.CS_2.NH_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus CS_2 und Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2756). — Ziemlich beständig. Destillirt fast unzersetzt. Wird von Metalloxyden nicht entschwefelt, sondern wird von ihnen in Diäthylamin und diäthyldithiocarbaminsaures Salz zerlegt. Jod bewirkt glatte Spaltung in Diäthylamin und Teträthylthiuramdisulfid.

Trimethylcarbindithiocarbaminsäure $C_5H_{11}NS_2 = NH[C(CH_3)_3].CS_2H$ Das Trimethylcarbinsalz $NH(C_4H_9).S_2.NH_3.C(CH_3)_3$ dieser Säure entsteht beim Eingiefsen von CS_2 in eine auf 0° abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin $NH_2.C(CH_3)_3$ (RUDNEW, *Ж.* 11, 170). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, ist aber sehr unbeständig und entwickelt leicht Trimethylcarbamin.

Isoamyldithiocarbaminsäure $C_6H_{13}NS_2 = NH(C_5H_{11}).CS_2H$. Das Isoamylaminsalz $NH(C_5H_{11}).CS_2.NH_3(C_5H_{11})$ dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Isoamylamin und Aether (HOFMANN, *J.* 1859, 379). — Das Salz krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure scheidet die freie Säure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

Hexyldithiocarbaminsäure $C_7H_{15}NS_2 = NH(C_6H_{13}).CS_2H$. Das Hexylaminsalz $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$ entsteht aus CS_2 und Normalhexylamin. Es bildet eine strahlig-krystallinische Masse (FRENTZEL, *B.* 16, 746).

Allyldithiocarbaminsäure $C_4H_7NS_2 = NH(C_3H_5).CS_2H$. *Bildung.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylsenföl mit den alkoholischen Lösungen von Alkalisulfhydraten (WILL, *A.* 92, 60; vgl. *A.* 52, 35). $C_3H_5.NCS + KHS = C_4H_6NS_2.K$. — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. — $NH_4.C_4H_6NS_2$. Blättchen. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $K.\bar{A}$. Grofse rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (WILL, *A.* 52, 36).

Acetyldithiocarbaminsäureäthylester $C_5H_9NS_2O = NH(C_2H_3O).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thiacetsäure mit Aethylrhodanid (CHANLAROW, *B.* 15, 1987). $C_2H_4OS + C_2H_5S.CN = C_5H_9NS_2O$. — Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Reagirt schwach sauer; löst sich leicht in kaltem Barytwasser und wird aus der Lösung durch Säuren gefällt. Zerfällt bei der Destillation in Thiacetsäure und Aethylrhodanid. Wird beim Kochen mit Barytwasser in Mercaptan und Essigsäure zerlegt. $2C_5H_9NS_2O + 2Ba(OH)_2 = 2C_2H_5(SH) + Ba(SCN)_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird Dithiocarbaminsäureester gebildet. $C_5H_9NS_2O + H_2O = NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH$.

Thiuramsulfid (Thiocarbaminsulfid) $C_2H_4N_2S_3 = (NH_2.CS)_2S$. Das Ammoniumsalz dieser Säure bildet sich, neben trithiokohlensaurem Ammoniak $CS_3(NH_4)_2$, aus CS_2, NH_3 und absolutem Alkohol in der Kälte (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 98). $4NH_3 + 2CS_2 = (NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + H_2S$. Aus der Lösung krystallisirt zunächst das trithiokohlensaure Salz und dann erst das Thiuramsulfidsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so krystallisirt zuerst das Thiuramsulfidsalz (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 137). — $(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g CS_2, 2 g Campher und 40 g Ammoniak im verstöpselten Gefäfse an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgeschieden werden. Dann giefst man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangerothe Schicht darf dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft liegen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exiccator über Aetzkalk (HLASIWETZ, KACHLER). — Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt nach einigen Wochen in H_2S und Rhodanammonium. $(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 = 2NH_4.SCN + H_2S$. Giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. Durch Chlor oder saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfid. Aus dem Ammoniaksalz lässt sich, durch verdünnte Mineralsäuren, das freie Thiuramsulfid als ein Oel abscheiden. Dasselbe ist aber äufserst unbeständig und zerfällt rasch in CS_2, H_2S, Schwefel und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfid verhält sich wie eine zweibasische Säure. — $Cu.C_2H_2N_2S_3$. Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von H_2S nicht angegriffen.

Thiuramdisulfid (Thiocarbamindisulfid) $C_2H_4N_2S_4 = NH_2.CS.S.S.CS.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfidammonium (ZEISE, *A.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 141). $2(NH_4)_2.C_2H_2N_2S_3 + 2FeCl_3 = C_2H_4N_2S_4 + 2NH_4.SCN + 2NH_4Cl + 2FeCl_2$. Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBUS, *A.* 73, 27). $2NH_2.CS_2.NH_4 + J_2 = (NH_2.CS_2)_2 + 2NH_4J$. — *Darstellung.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiuramsulfidammonium stark mit Salzsäure an und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet (H., K.). — Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CS_2, Schwefel und Rhodanammonium. $C_2H_4N_2S_4 = CS_2 + S + NH_4.SCN$. Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium.

Tetraäthylthiuramdisulfid $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [CS.N(C_2H_5)_2]_2S_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von diäthyldithiocarbaminsaurem Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2756). $2N(C_2H_5)_2.CS_2.NH_2(C_2H_5)_2 + J_2 = C_{10}H_{20}N_2S_4 + 2NH(C_2H_5)_2.HJ$. — Krystalle. Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol,

schwieriger in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Natronlauge und Salzsäure nicht gelöst und wenig angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin.

Dimethylthiocarbazinsäure $C_3H_8N_2S_2 = N(CH_3)_2.NH.CS.SH$. *Bildung.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von CS_2 mit Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). $CS_2 + 2(CH_3)_2N.NH_2 = N(CH_3)_2.NH.CS_2H.N(CH_3)_2.NH_2$. — Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Bleiacetat ein Bleisalz, das beim Kochen unter Senfölgeruch zersetzt wird.

2. Carbimid CO.NH. 1. **Cyansäure** (Isocyansäure). *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyanursäure (WÖHLER, LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 11, 84). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (WELTZIEN, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen von KCN mit Braunstein (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse von Cyankalium (KOLBE, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim Glühen von Potasche in Cyangas (WÖHLER); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge; beim Glühen von carbaminsaurem Kali (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169). Cyansaures Ammoniak entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Benzoldampf oder Acetylen (aber nicht Aethylen) und NH_3 über eine Platinspirale, welche in einer Röhre auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (HERROUN, *Bl.* 38, 410). — *Darstellung.* Man erhitzt wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrome in einem rechtwinkelig gebogenen Verbrennungsrohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr (BAEYER, *A.* 114, 165. Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet.

Sehr flüchtige, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen. Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter heftigen Schmerzen, eine weifse Blase. Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das amorphe, isomere Cyamelid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch heraus, so erfolgt die Umwandlung explosionsartig (WÖHLER, LIEBIG). Spec. Gew. = 1,140 bei 0°; = 1,1558 bei — 20°. Dampfdichte = 1,50 (ber. = 1,49) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 314). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyamelid entwickelt 1 g Cyansäure 410 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99). Transformationstension der Cyansäure: TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 315. 1 g Cyansäure entwickelt beim Verbrennen 2,290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Cyansäure löst sich in Eiswasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0° zerfällt die wässerige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. $CO.NH + H_2O = CO_2 + NH_3$. In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern. Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehratomigen Alkohols. Verbindet sich mit Epichlorhydrin zum Anhydrid der Chloroxypropylcarbaminsäure (S. 306). Mit Aldehyd C_2H_4O vereinigt sich Cyansäure zu Trigensäure. Beim Behandeln von Kaliumcyanat mit Natriumamalgam entsteht Formamid $CHO.NH_2$. — Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von $NH_4.CNO$) vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen, zerfallen aber beim Kochen mit Wasser in NH_3 und Carbonate. Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen beim Erhitzen in CO_2 und Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 208). $Ca(CNO)_2 = CaN.CN + CO_2$. Das Ammoniaksalz wandelt sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung in Harnstoff um. In gleicher Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, substituirten Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner analogen Umwandlung fähig. Triäthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Aethylcarbimid in Cyanursäureäther über (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 58).

$NH_4.CON$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und $(NH_4)_2SO_4$. — Leicht löslich in Wasser. Die Lösung geht beim Stehen langsam, beim Erwärmen rasch, in Harnstoff über.

K.CON. *Darstellung.* Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. getrockneter Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüchtigen Masse allmählich 15 Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um, lässt das Blei absitzen und giefst das geschmolzene Kaliumcyanat ab (CLEMM, *A.* 66, 382). — LEA, (*J.* 1861, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g K_2CO_3 und setzt alle 10 Minuten je 300—400 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält man die Masse noch $^1/_2$ Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird mit Alkohol (von $86^0/_0$) ausgekocht. — CHICHESTER (*J.* 1875, 238) empfiehlt 4 Thle. trocknes Blutlaugensalz mit 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$ zu mengen und allmählich in einen schwach rothglühenden Tiegel einzutragen. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (MENDIUS, *J.* 1860, 17), = 2,056 (SCHRÖDER, B. 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Bildung von NH_3

und K_2CO_3. H_2S, über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt K_2S, KCNS und etwas $(NH_4)_2S$ (Wöhler; Jaquemin, *J.* 1860, 239). Bildungswärme des Kaliumcyanats: Berthelot, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Lösungswärme = —5,170 Cal. Berthelot, 1873, 77.
$KCNO.KCl.PtCl_4 + H_2O$. Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von $PtCl_4$ und KCNO (Clarke, Owens, *Am.* 3, 350). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

$Ba(CNO)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kaliumacetat mit Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. — Tl.CNO (Kuhlmann, *A.* 126, 78). — $Pb(CNO)_2$. Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockne Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniaksulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit $Ba(NO_3)_2$ (zur Entfernung von K_2CO_3) und das Filtrat davon mit $Pb(NO_3)_2$ (Williams, *Z.* 1868, 352). — $Co(CNO)_2 + 2KCNO$ (Blomstrand, *J. pr.* [2] 3, 206), — Ag.CNO. Weißer Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (Mendius, *J.* 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in NH_3; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit NH_3 (Wöhler). Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung. Trocknes Salzsäuregas scheidet, unter Erhitzung, Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

CO.NH.HCl = NH_2.CO.Cl (Carbaminsäurechlorid). *Bildung.* Beim Ueberleiten von trocknem Salzsäuregas über Kaliumcyanat (Wöhler, *A.* 45, 357). — Stark rauchende Flüssigkeit. Zerfällt beim Erwärmen in HCl und Cyamelid. Wird von Wasser sofort in CO_2 und NH_4Cl zerlegt. Liefert mit Alkohol HCl und Cyanursäureäther. Bei gewöhnlicher Temperatur setzt sich die Verbindung allmählich in NH_4Cl, HCl, CO_2 und Cyamelid um.

Alkylcarbimide (Isocyansäureäther, Cyansäureäther von Würtz) R.N.CO. *Bildung.* Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen, durch Polymerisation, Cyanursäureester (Würtz, *A. ch.* [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit HgO (Gautier, *A.* 149, 313). Rasch werden sie erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodiden bei niederer Temperatur. Die Alkylcarbimide sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureester um. Beim Kochen mit Kali zerfallen sie in CO_2 und primäre Alkoholbasen. $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$. Mit Wasser liefern sie CO_2 und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe. $2C_2H_5.N.CO + H_2O = CO_2 + (C_2H_5.NH_2)_2.CO$. Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu alkylirten Carbaminsäureestern. $C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$. Organische Säuren bewirken Spaltung in CO_2 und alkylirte Säureamide. $C_2H_5.NCO + C_2H_3O.OH = CO_2 + C_2H_5.NH(C_2H_3O)$. Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide. $C_2H_5.NCO + (C_2H_3O)_2O = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_3O)_2$. Mit NH_3, primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Alkylcarbimide zu substituirten Harnstoffen. $C_2H_5.N.CO + (C_2H_5)_2.NH = (C_2H_5).NH.CO.N(C_2H_5)_2$. Von P_2S_5 werden die Alkylcarbimide R.N.CO in Senföle R.N.CS umgewandelt.

Methylcarbimid $C_2H_3NO = CH_3.N.CO$. *Darstellung.* Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. KCNO mit 2 Thln. $CH_3.KSO_4$ (Würtz). — Siedep.: 43—45° (Gautier, *A.* 149, 313).

Aethylcarbimid $C_3H_5NO = C_2H_5.NCO$. Siedep.: 60°; spec. Gew. = 0,8981 (Würtz). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Das (von Würtz beobachtete) Verhalten des Aethylcarbimids gegen Kali, Alkohol, Essigsäure, NH_3, Basen und Essigsäureanhydrid ist oben beschrieben. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt das Aethylcarbimid größtentheils in Cyanurester um (Hofmann, *J.* 1861, 515; vgl. *A.* 103, 353; 115, 275). Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Triäthylamin. Lange Zeit damit in Berührung, geht Aethylcarbimid in Cyanursäureester über (Hofmann, *J.* 1862, 335).

$C_2H_5.N.CO.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aethylcarbimid oder beim Destilliren von salzsaurem s-Diäthylharnstoff (Habich, Limpricht, *A.* 109, 107). $(C_2H_5.NH)_2.CO + 2HCl = C_2H_5.N.CO.HCl + C_2H_5.NH_2.HCl$. — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedep.: 95° (H., L.); 108 bis 112° (Gal., *Bl.* 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in CO_2 und salzsaures Aethylamin. — $C_2H_5.N.CO.HBr$. Flüssig. Siedep.: 118—122° (Gal).

Isopropylcarbimid $C_4H_7NO = C_3H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Isopropylbromid und Silbercyanat oder beim Erwärmen von Isobutyrbromamid mit trockner Soda (Hofmann, *B.* 15, 756). $C_3H_7.CO.NHBr = C_3H_7.N.CO + HBr$. — Siedep.: 67°.

Butylcarbimide $C_5H_9NO = C_4H_9.N.CO$. a. Isobutylderivat. *Bildung.* Bei

der Destillation von Isobutyljodid mit Sand und Silbercyanat (BRAUNER, *B.* 12, 1877). — Siedep.: 110°.

b. Tertiärbutylderivat $(CH_3)_3C.N.CO$. *Bildung.* Isobutyljodid wirkt auf trocknes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcarbimid, sondern tertiäres Butylcarbimid, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcarbimid (BRAUNER, *B.* 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8676 bei 0°. Bleibt bei —25° flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich bei längerem Erhitzen auf 180° vollständig in Isobutylen und Cyansäure. Giebt, beim Behandeln mit Kali oder Salzsäure, Trimethylcarbylamin $(CH_3)_3C.NH_2$.

Polymeres (Iso—?) butylderivat $(C_4H_9.NCO)x$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylcarbimids zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, *B.* 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

Isoamylcarbimid $C_6H_{11}NO = C_5H_{11}.N.CO$. Siedep.: 100° (WÜRTZ, *J.* 1849, 428). Siedep.: 134—135° (CUSTER, *B.* 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Cyanurat $(C_5H_{11}.N.CO)_3$ polymerisirt (C.).

Hexylcarbimid $C_6H_{13}.N.CO$. Siedet oberhalb 100° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526).
Allylcarbimid $C_3H_5.N.CO$. Siedep.: 82° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102. 297).
Cyansäureessigsäureanhydrid $C_2H_3O_2.CN$. s. S. 440.

Cyansäurechloral $2C_2HCl_3O + CNOH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral (BISCHOFF, *B.* 5, 86). Die Masse wird mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt bei 167—170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mäfsig löslich in kaltem Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3, CO_2, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu koncentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat, so scheiden sich, unter Kohlensäureentwickelung, Krystallflitter $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ aus. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200°, ohne zu schmelzen (WALLACH, *B.* 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ mit verdünnter Salzsäure werden, unter Aufschäumen, Krystallblättchen $C_4H_3Cl_2NO_4$ gefällt, während Salmiak in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen Tafeln; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, *B.* 9, 1255).

Blausäurecyansäurechloral $C_4H_3Cl_3N_2O_2 = C_2HCl_3O.CNH.CNHO$. *Bildung.* Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung (CECH, *B.* 8, 1174; 9, 1253). — *Darstellung.* Man giefst Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und Cyankaliumlösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heifses Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von HCN und Ameisensäure. Schmelzp.: 80°; sublimirt theilweise unzersetzt bei 100°. Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässeriger Cyankaliumlösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung $C_4H_2Cl_2N_2O_2$ (siehe oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet $C_4H_7Cl_2NO = CCl_2(NH.C_2H_5).CHO$. Dieser Körper entsteht auch aus Chloraläthylamin und KCN. Er krystallisirt aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. Mit H_2O, Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, *B.* 10, 880).

Polymeres Carboxäthylcarbimid $C_{12}H_{15}N_3O_9 = (CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 33 g Chlorameisensäureäthylester mit 25 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang auf 60° und dann vier bis fünf Tage lang auf 100° (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 26). $Cl.CO_2.C_2H_5 + KNCO = C_4H_5NO_3 + KCl$. Man entfernt, durch Destillation im Vakuum, den überschüssigen Chlorameisenester und behandelt den Rückstand mit käuflichem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und läfst dann den Rückstand stehen. Allmählich scheiden sich Krystalle aus, die man abpresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 118—119°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder bei der Destillation, in CO_2 und Cyanursäureester. $3C_4H_5NO_3 = (CNO.C_2H_5)_3 + 3CO_2$.

Aethyldicarboxäthylcyanurat $C_{11}H_{15}N_3O_7 = (CO.N.CO_2.C_2H_5)_2 + CO.N.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe Carboxäthylurethan (s. unten) (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 28). — Krystalle. Schmelzp.: 123°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cyanursäureester. $C_{11}H_{15}N_3O_7 = 3(CNO.C_2H_5) + 2CO_2$.

Diäthylcarboxäthylcyanurat $C_{10}H_{15}N_3O_5 = CO.N.CO_2.C_2H_5 + 2CO.N.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Carboxäthylurethan, bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Kaliumcyanat, in Gegenwart von wasserhaltigem Aether (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 29). Man verdunstet die abfiltrirte ätherische Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser. Das Ungelöste krystallisirt bald; es wird abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die wässerigen Filtrate dienen zur Darstellung von Carboxäthylurethan. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 107°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cyanurester. $C_{10}H_{15}N_3O_5 = CO_2 + (CNO.C_2H_5)_3$.

Carboxäthylurethan $C_6H_{11}NO_4 = NH(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe Diäthylcarboxäthylcyanurat (WÜRTZ, HENNINGER, *Bl.* 44, 30). Man verdunstet das Waschwasser von der Darstellung dieses Körpers und destillirt den Rückstand im Vakuum. Der Körper entsteht nur infolge eines Alkoholgehaltes im Aether. Er ist das einzige Einwirkungsprodukt, wenn man Chlorameisensäureäthylester, KCNO und absoluten Alkohol auf einander wirken lässt. $CO.N.CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O = C_6H_{11}NO_4$. Er entsteht auch beim Erhitzen von Chlorameisenester mit Urethan auf 115—120°. Bei einer Operation, wo der Rückstand von der Darstellung des Diäthylcarboxäthylcyanurates länger erhitzt wurde, entstand Aethyldicarboxäthylcyanurat. — Lange Prismen. Schmelzp.: 49—50°; Siedep.: 144—145° bei 20 mm. Wird von koncentrirtem wässerigem Ammoniak bei 100° in Alkohol und Biuret gespalten. Wird von Chlorameisensäureäthylester nicht verändert. — $Ag.C_6H_{10}NO_4$. Würfel.

2. **Normale Cyansäure** CN.OH. Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Ester bekannt, denen die rationelle Formel CN.OR zukommt. Diese Ester entstehen bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Alkylcarbimiden durch ihren schwachen aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

Methylester $C_2H_3NO = CN.OCH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, unter Abscheidung von Cyanursäuremethylester und Amidocyanursäuredimethylester.

Aethylester (Cyanätholin) $C_3H_5NO = CN.OC_2H_5$. *Bildung.* Man leitet CNCl in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom NaCl abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOËZ, *A.* 102, 355). Wendet man bei der Darstellung von Cyanätholin CNBr, absoluten Alkohol (und Aether) an, so wird zunächst ein Körper $(CNO.C_2H_5 + C_2H_6O)_x$ gebildet. Diesem wird durch das zugesetzte Wasser der Alkohol entzogen, und es bleibt der Ester $CNO.C_2H_5$, aus welchem sich Normalcyanursäureester abscheidet. Gleichzeitig entsteht etwas Urethan (PONOMAREW, *B.* 15, 515; MULDER, *R.* 1, 210; 2, 133). MULDER (*R.* 3, 306) löst 3 g Natrium in einem Gemisch aus 58 g absoluten Alkohol und 116 g Aether, giebt die Lösung von 19 g Bromcyan in 70—75 g absoluten Aether hinzu und destillirt die filtrirte Lösung im Wasserbade. Zum Rückstande fügt er 86 g Wasser und wäscht das gefällte Oel zweimal mit 43 ccm Wasser. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1272 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in C_2H_5Cl und Cyanursäure ein (GAL, *B.* 6, 439). Liefert mit Brom ein krystallisirtes, in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt (Unterschied von Aethylcarbimid) (MULDER, *R.* 1, 41).

Isoamylester $C_6H_{11}NO = CN.OC_5H_{11}$. Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275).

3. **Cyamelid** (unlösliche Cyansäure) $(CNOH)_x$. *Bildung.* Cyansäure wandelt sich rasch in Cyamelid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 86). — Weifses, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert beim Eindampfen cyansaures Kali. Giebt beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure erst Cyanursäure (WELTZIEN, *A.* 132, 222) und dann CO_2 und NH_3 (L., W.).

4. **Cyanursäure** (Isocyanursäure, Tricarbimid) $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH(?) + 2H_2O$. *Bildung.* Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 86). Beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harn-

stoffes (DE VRY, *A.* 61, 249; PELOUZE, *A.* 44, 106; WIEDEMANN, *A.* 68, 324 u. s. w.). Beim Erwärmen von Cyamelid mit koncentrirter Schwefelsäure (WELTZIEN). In kleiner Menge bei der Einwirkung von NH_3 auf $COCl_2$ (BOUCHARDAT, *A.* 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiamsäuren. Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCKI, *B.* 9, 235). Durch Polymerisation von Cyansäure. Versetzt man eine wässerig Lösung von Kaliumcyanat mit Aether und dann mit HCl, schüttelt um und verdunstet die ätherische Lösung, so hinterbleibt Cyanursäure, neben Spuren von Cyamelid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 129). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Ester nach, der gewöhnlichen Cyansäure CO.NH oder Isocyansäure. Sie müsste daher Isocyanursäure genannt werden. Da aber dieser Name einige Zeit für die Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. Rationeller wäre die Bezeichnung Tricarbimid. — *Darstellung.* Man unterwirft Harnstoff einer allmählich gesteigerten Temperatur und wäscht das Produkt mit kaltem Wasser. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, *A.* 99, 375). Oder man löst die Säure in koncentrirter Schwefelsäure, entfärbt durch Zutröpfeln von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 83). Man löst in koncentrirter H_2SO_4, verdünnt die Lösung mit dem 20—30fachen Volumen Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft dann ab. Man erhitzt 1 Thl. Cyanurbromid mit 3—4 Thln. Wasser vier Stunden lang, im Rohr, auf 130—140° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2896).

Krystallisirt aus Wasser (mit $2H_2O$) in monoklinen Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 375; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 436); aus koncentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoktaëdern (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 10, 83; VOIT, *A.* 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°); = 2,500 (bei 19°); = 2,228 (bei 24°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99); = 1,722—1,735 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). 1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 1940 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Löslich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser, leichter in heifsem Alkohol. 100 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, *B.* 12, 175). Absorptionsspektrum: HARTLEY (*Soc.* 41, 48). (Die Blausäure besitzt kein Absorptionsspektrum.) Zerfällt bei der trocknen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt daneben natürlich CO_2 und NH_3. Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in CO_2 und NH_3. Wird von koncentrirter Salpetersäure, bei kurzem Kochen nicht angegriffen. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 festes Chlorcyan $(CNCl)_3$ (BEILSTEIN). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasische Salze.

Reaktionen: Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche kenntlich). — Man erwärmt die wässerige Lösung der Säure mit koncentrirter Natronlauge auf einem Uhrglase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes $Na_3.C_3N_3O_3$ aus, welche beim Erkalten verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu koncentrirt war (HOFMANN, *B.* 3, 770). — Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit der Lösung von $CuSO_4$ in sehr verdünntem Ammoniak entsteht, in der Wärme, ein amethystfarbener Niederschlag (WÖHLER).

Salze: WÖHLER, *A.* 62, 241. — $Na.C_3H_2N_3O_3 + H_2O$. Wird durch Sättigen der Säure mit Soda erhalten. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (PONOMAREW, *B.* 18, 3269). — $Na_2.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Prismen (PONOMAREW). — $Na_3.C_3N_3O_3$. Siehe oben. Leicht löslich in Wasser. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt das Dinatriumsalz. — $K.C_3H_2N_3O_3$. Würfel; sehr schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali in Kaliumcyanat über (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 11, 166). Krystallisirt mit $1H_2O$ in kleinen Nadeln (PONOMAREW). Schwer löslich in Wasser. — $K_2.C_3HN_3O_3$. Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische Kaliumsalz. Krystallisirt mit $1H_2O$ in feinen Prismen (P.). Aus der wässerigen Lösung krystallisirt, beim Eindampfen, das Salz $K.C_3H_2N_3O_3$ (LIEBIG, WÖHLER). $K_2.C_3N_3H_3O_3$ zerfällt beim Erhitzen in Cyansäure und Kaliumcyanat (LIEBIG, *A.* 26, 122). — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). Kleine, glänzende, unlösliche Nadeln (PONOMAREW). Verliert erst bei 280° alles Wasser. — $Ba.C_3HN_3O_3 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (W.). Hält $4H_2O$ (P.). — $Pb_3(C_3N_3O_3)_2 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in $NH_4.CN$, Harnstoff und Blei. Hält $2H_2O$ (P.). — $Cu.C_3HN_3O_3.2NH_3 + H_2O$. Kleine amethystrothe Krystalle, kaum löslich in Ammoniak. — $Cu.(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2NH_3$. Entsteht beim Fällen einer heifsen wässerigen Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $Ag_2.C_3HN_3O_3$. Durch Vermischen heifser

Lösungen von Cyanursäure und Silberacetat, in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Ag_2.C_3HN_3O_3.2NH_3$. Entsteht durch Digeriren des Salzes $Ag_2.C_3HN_3O_3$ mit NH_3. Unlöslich in Ammoniak. — $Ag_3.C_3N_3O_3$. Beim Fällen einer heifsen Lösung von Cyanursäure und $AgNO_3$ mit Ammoniak. Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; LIEBIG, *A.* 26, 123; DEBUS, *A.* 72, 21). Wird am leichtesten rein erhalten durch Eintröpfeln des Trinatriumsalzes in eine kochende Lösung von $AgNO_3$ und halbstündiges Kochen (P.). — $Ag_3.C_3N_3O_3 + (NH_4)_3(C_3N_3O_3)$ (?). — $Ag_4Pb(C_3N_3O_3)_2 + H_2O$.

Cyanursäureester. Dieselben werden durch Destillation von Kaliumcyanurat mit ätherschwefelsaurem Kalium bereitet (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 57). Sie entstehen auch in kleiner Menge bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem Kalium. Die Ester der Cyansäure (die Alkylcarbimide) CO.NR wandeln sich, namentlich im unreinen Zustande, rasch in Cyanursäureester um. — Die Cyanursäureester sind krystallinisch, unzersetzt flüchtig und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Alkylcarbimide, in CO_2 und Alkoholbasen (WÜRTZ).

Dimethylester (Dimethylcyanursäure) $C_5H_7N_3O_3 = (CH_3)_2H(CNO)_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2728). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 222°. Entwickelt bei der Destillation Methylcarbimid. Die Salze sind wenig beständig. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure wird durch $CuSO_4$ ein violettes, schön krystallisirtes Kupfersalz gefällt, das beim Kochen mit Wasser Säure verliert und grün wird. — Das Silbersalz krystallisirt und ist wenig löslich in Wasser.

Trimethylester $C_6H_9N_3O_3 = C_3N_3O_3.(CH_3)_3$. *Bildung.* Wie der Triäthylester (WÜRTZ). Entsteht auch, neben dem Trimethylester der normalen Cyanursäure, aus Trisilbercyanurat und CH_3J (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Je niedriger hierbei die Temperatur ist, und je kleiner der Ueberschuss von CH_3J um so mehr bildet sich vom Normalcyanursäureester. — Prismen. Schmelzp.: 175—176°; Siedep.: 274° (WÜRTZ). Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas lölich in siedendem. — Der ölige Cyansäuremethylester CN.OCH_3 wandelt sich beim Stehen in einen polymeren Körper um, der bei 132° schmilzt und beim Behandeln mit Kali in Holzgeist und Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destillirt, so geht er in den bei 175° schmelzenden Cyanursäure-Trimethylester über (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). Liefert mit PCl_5 bei 200°: HCl, PCl_3 und einen bei 164° schmelzenden Körper $(CNO.CH_2Cl)_3$ (?) (HOFMANN, *B.* 18, 2800).

Verbindungen mit Formamid (GAUTIER, *A.* 149, 313). a. $C_7H_{12}N_4O_4 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH_2(CHO)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isoacetonitril NC.CH_3 mit Quecksilberoxyd, zuletzt auf 160°. $4NC.CH_3 + 5O = C_7H_{12}N_4O_4 + CO$. — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°. Zersetzt sich bei 250°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak.

b. $C_8H_{12}N_4O_5 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH(CHO)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd. $4NC.CH_3 + O_5 = C_8H_{12}N_4O_5$. — Krystalle. Schmelzp.: 163°. Siedep.: 168° (bei 24 mm).

Diäthylester (Diäthylcyanursäure) $C_7H_{11}N_3O_3 = \begin{matrix} CO.NH.CO \\ C_2H_5.\dot{N}.CO.\dot{N}.C_2H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyanursäure-Triäthylester und bleibt beim Umkrystallisiren des Letzteren in der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 112). Beim Erhitzen von (symmetrischem) Diäthyharnstoff (WÜRTZ, *J.* 1856, 700). Entsteht, neben Cyanursäure, beim Erhitzen von wasserfreiem Monokaliumcyanurat $K.C_3H_2N_3O_3$ mit viel Aethyljodid auf 170—180° (PONOMAREW, *B.* 18, 3270). — *Darstellung.* Die alkoholische Mutterlauge des Triäthylesters wird verdunstet und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als noch Basen entweichen. Dann sättigt man mit CO_2 und verdunstet, wobei zunächst öliges Triäthylbiuret sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylcyanursaurem Baryum, die man mit Alkohol wäscht und dann mit H_2SO_4 zerlegt (H., L.).

Hexagonale Säulen. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in NH_3, festen Alkalien und Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder Barytwasser schwer angegriffen: beim Erhitzen damit, im Rohr, auf 100° wird nur ein Theil in CO_2 und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt beim Destilliren mit $C_2H_5.KSO_4$ Cyanursäuretriäthylester. — $Ba(C_7H_{10}N_3O_3)_2 + H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.). — $C_7H_{10}N_3O_3.Ag$. Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylcyanursäure. — Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosarothen, mit Bleilösung einen farblosen Niederschlag.

Isomerer Diäthylester s. S. 1007.

Triäthylester (Triäthylcarbimid) $C_9H_{15}N_3O_3 = C_3N_3O_3(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (WÜRTZ). Beim Erwärmen von cyanursaurem Silber ($Ag_2.C_3HN_3O_3$ oder $Ag_3.C_3N_3O_3$) mit Aethyljodid auf 120° (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 102). Hierbei entsteht zugleich der isomere Ester der normalen Cyanursäure und zwar in um so gröfserer Menge je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung war (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Entsteht, neben Cyanursäure, aus wasserfreiem Dikaliumcyanurat und Aethyljodid bei 150—200° (P.). Die Verbindungen von Aethylcarbimid mit HCl oder HBr zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf 100°, in HCl, resp. HBr und Cyanursäure-Triäthylester (GAL, *A.* 137, 127). — Rhombische Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1857, 273). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 276°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von PCl_5 in der Wärme nicht angegriffen. Zerfällt beim Behandeln mit Alkalien nicht sofort in CO_2 und Aethylamin: beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in CO_2 und Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2$ ein. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat werden Aethylen, Aethylamin, Triäthylguanidin $C_7H_{17}N_3$ und Triäthylbiuret gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 516). Chlor wirkt, in der Hitze, substituirend. Mit Brom entsteht kein Additionsprodukt (MULDER, *R.* 1, 199).

Verbindungen mit Bromcyan: MULDER, *R.* 4, 147.

Tetrachlortriäthylester $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in auf 150° erhitzten Cyanursäure-Triäthylester (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 109). — Fest, zuweilen krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag. Wird von alkoholischem Kali, schon in der Kälte, zerlegt in CO_2, HCl und einen zähen Körper $C_8H_{11}Cl_2N_3O_2$. $C_9H_{11}Cl_4N_3O_3 + 4KOH = C_8H_{11}Cl_2N_3O_2 + 2KCl + K_2CO_3 + 2H_2O$.

Cyanursaures Oxamethan — s. Oxalursäureester.

Triacetyltricarbimid $(C_3H_3NO_2)_3 = (CNO)_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Trisilbercyanurat $Ag_3.C_3N_3O_3$ in ein Gemisch aus Acetylchlorid und absolutem Aether (PONOMAREW, *B.* 18, 3273). Man destillirt aus dem Gemische den Aether ab und kocht den Rückstand mit alkoholfreiem Chloroform aus. — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, löslich in Essigsäureanhydrid. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Abgabe von Essigsäureanhydrid. Löst sich in warmem Wasser, dabei glatt in Essigsäure und Cyanursäure zerfallend. Auch beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein.

5. **Isomere Cyanursäuren.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Hexabromaceton mit Harnstoff entstehen zwei isomere Cyanursäuren: die α-Säure bildet sich vornehmlich in höherer Temperatur, die β-Säure bei etwas niederer Temperatur (HERZIG, *B.* 12, 170).

a. **α-Cyanursäure** $C_3N_3H_3O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Nan erhitzt in einer Retorte, im Wasserstoffstrome, ein Gemenge von 1 Thl. Harnstoff mit 3—4 Thln. Hexabromaceton auf 150—160°, zuletzt auf 180°. Das Produkt wird mit heifsem Wasser ausgezogen, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann verdunstet. Die auskrystallisirte Säure kocht man ein- bis zweimal mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Krystallisirt aus Salpetersäure ohne Krystallwasser. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Entwickelt bei der Destillation Cyansäure. In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem, völlig unlöslich in Aether. 100 g Alkohol lösen bei 22° 0,556 g. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gewöhnliche Cyanursäure über. Beim Erhitzen mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid. Zeigt mit koncentrirter Natronlauge dieselbe Reaktion wie gewöhnliche Cyanursäure. Aethyljodid bildet mit dem Silbersalz HJ und Alkohol.

$Ba.C_3HN_3O_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Barytlösung in die heifse, wässerige Lösung der Säure. — Niederschlag, der 40,8% Ba enthält. (Cyanursäure giebt unter diesen Umständen einen Niederschlag mit 29,7% Ba). — $Cu(NH_4)_2(C_3HN_3O_3)_2$ (bei 110°). Braunvioletter, pulveriger Niederschlag. — $Ag_2(NH_4).C_3N_3O_3 + H_2O$. *Bildung.* Man fällt eine kalt gesättigte Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat in verdünntem Ammoniak.

b. **β-Cyanursäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Biuret mit Hexabromaceton auf 170—180° wird viel mehr β-Säure als α-Säure gebildet (HERZIG). — *Darstellung.* Wie bei der α-Säure, nur lässt man die Temperatur nicht über 170° steigen. — Feine Nadeln. In Wasser und namentlich in Alkohol viel leichter löslich als die α-Säure. Unlöslich in Aether. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Giebt beim Erhitzen keine Cyansäure. PCl_5 wirkt zwar ein, erzeugt aber kein Cyanurchlorid. Zerfällt bei längerem Kochen mit Natronlauge fast völlig in CO_2 und NH_3.

$Cu(NH_4)_2(C_3HN_3O_3)_2$. Ganz wie das α-Salz, nur hellviolett gefärbt. $Ag_2(NH_4).C_3N_3O_3 + H_2O$. Verhält sich ganz wie das analoge Salz der α-Säure.

6. **Cyanilsäure** $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Man kocht Mellon mit Salpetersäure und lässt die Lösung erkalten (LIEBIG, *A.* 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vierseitige Prismen (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure. Wird die Säure in konc. H_2SO_4 gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure aus. Verhält sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit NH_3 neutralisirte Säure giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen Niederschlag $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Beim Fällen von cyanilsaurem Kalium mit $AgNO_3$ entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des cyanursauren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie Cyanilsäure aus.

7. **Normale Cyanursäure** $C(OH)\begin{matrix}\diagup NC(OH)\diagdown \\ \diagdown NC(OH)\diagup\end{matrix}N$ (?). Es ist noch unentschieden, ob und welche der obigen isomeren Cynursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedenfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen, neben den normalen Cyansäureestern von CLOËZ, bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Natriumalkoholate und scheiden sich beim Stehen dieser (flüssigen) Ester krystallinisch aus. Vielleicht geht hierbei auch eine Polymerisation der Ester von CLOËZ in Normalcyanursäureester vor sich. Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureester über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

Trimethylester $(CH_3O.CN)_3$. *Bildung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Cyansäuremethylester (S. 1003). Der nach dem Verjagen des Holzgeistes bleibende Rückstand erstarrt mehr oder weniger rasch krystallinisch und besteht dann aus Cyanursäure-Trimethylester und Amidocyanursäuredimethylester. Aether nimmt nur den Cyanursäuretrimethylester auf (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). Aus trockenem Natriummethylat und Cyanbromid oder Cyanurbromid (PONOMAREW, *B.* 18, 3264; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 131). Aus Trisilbercyanurat und CH_3J in der Kälte (s. Triäthylcarbimid S. 1006) (PONOMAREW). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Siedet bei 160—170°, dabei theilweise in Cyanursäure-Trimethylester $(CO.N.C_2H_5)_3$ übergehend. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. Liefert mit PCl_5 bei 200°: Cyanurchlorid, CH_3Cl und $POCl_3$ (HOFMANN, *B.* 18, 2799).

Verbindung $(CH_3O.CN)_3.HgCl_2$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser) (PONOMAREW).

Diäthylester $C_7H_{11}N_3O_3 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Triäthylesters mit koncentrirtem Barytwasser auf dem Wasserbade (PONOMAREW, *B.* 18, 3267). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2 und dampft ein. Die freie Säure stellt man durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S dar. — Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 200°. Sublimirt theilweise oberhalb 200° und zersetzt sich gleichzeitig unter Bildung von Carbimid. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Säuren wird Cyanursäure abgeschieden. Behandelt man das Bleisalz mit reinem Aethyljodid, so erhält man den Triäthylester (Schmelzp.: 29°) der normalen Cyanursäure; ist das Aethyljodid aber etwas jodhaltig (also gefärbt), so entsteht gleichzeitig Cyanursäure-Triäthylester (Schmelzp.: 95°). — $Ba(C_7H_{10}N_3O_3)_2$. Krystallisirt aus sehr koncentrirten heifsen Lösungen mit $3H_2O$, aus verdünnten Lösungen in mikroskopischen Nadeln mit $12H_2O$. Leicht löslich in Wasser, besonders in warmem. — Das Bleisalz ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Triäthylester $(C_2H_5O.CN)_3$. *Bildung.* Scheidet sich beim Stehen von rohem Cyanätholin ab (E. MULDER, *R.* 15, 70; *R.* 2, 133). Entsteht beim Eintragen von trockenem Natriumalkoholat in eine ätherische Lösung von Bromcyan oder Cyan und wird in gröfserer Menge erhalten beim Behandeln von Natriumäthylat mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid (PONOMAREW, *B.* 15, 513). Entsteht auch beim Einleiten von Cyan in ein Gemisch aus trockenem Natriumäthylat und absolutem Aether (PONOMAREW, *B.* 18, 3265). Aus cyanursaurem Silber $Ag_3.C_3N_3O_3$ und C_2H_5J, in der Kälte, neben dem isomeren Ester der Cyanursäure (s. d.) (P.). — Scheidet sich meist ölig ab. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei 29° (M.). Siedet unzersetzt bei 275° (CLAËSSON, *J. pr.* [2] 33, 131). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,7 Thle. des Esters; die Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°, wird aber beim Erkalten wieder klar (MULDER, *R.* 1, 195). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die wässerige Lösung giebt mit NESSLER'schem Reagenz eine voluminöse Fällung. Wandelt sich durch längeres Erhitzen auf 180—200° in Cyanursäureester (Schmelzp.: 95°) um. Beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, wird (gewöhnliche) Cyanursäure abgeschieden. Die wässerige Lösung scheidet mit Bromwasser gelbe, feine

Nadeln eines unbeständigen Additionsproduktes $(CNO.C_2H_5.Br_2)_3$ aus. Verseift man den Triäthylester durch verdünnte, wässerige Natronlauge, so entsteht das Salz des Diäthylesters (E. MULDER, *R.* 4, 91). Mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid. Beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 170—180° entstehen Melamin und Ammelin (PONOMAREW).

Hydrat $(CNO.C_2H_5)_3 + 12H_2O$. Scheidet sich beim Stehen einer wässerigen Lösung des Esters bei 0° in langen, feinen Nadeln ab, die rasch verwittern (MULDER, *R.* 1, 203).

Verbindung $(C_2H_5OCN)_3.HgCl_2$. *Darstellung.* Man erwärmt den Triäthylester mit einer verdünnten Lösung von $HgCl_2$ (PONOMAREW, *B.* 18, 3265). — Seideglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung wird der Triäthylester regenerirt.

Triisoamylester $(C_5H_{11}O.CN)_3$. Syrup. Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Isoamylcarbimid) oberhalb 360° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 131).

Polymere Cyansäureester $(CNO.Me)_x$. **Methylcarbimid** verwandelt sich, bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin, augenblicklich und unter starker Wärmeentwickelung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, *B.* 3, 765).

Aethylcarbimid $C_2H_5N.CO$ wird von $P(C_2H_5)_3$ bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisirt, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Das polymerisirte Produkt krystallisirt, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäure-Triäthylester (H.).

Rhodanwasserstoff (Thiocyansäure) CN.SH. *Vorkommen.* Allylrhodanid findet sich, mit Glykose und Kaliumdisulfat verbunden, als myronsaures Kalium, im Senfsamen. Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält konstant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHEIDLEN, *J.* 1877, 1001). — *Bildung.* Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle (PORRET, *Gilbert's Ann.* 53, 184; BERZELIUS, *Berzel. Jahresb.* 1, 48). Cyankalium nimmt sowohl beim Schmelzen, als auch in wässeriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelammonium zu Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126). $CNH + (NH_4)_2S_2 = CN(NH_4)S + (NH_4)HS$. Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, *P.* 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, *A.* 47, 36). $CS_2 + 4NH_3 = CNS.NH_4 + (NH_4)_2S$. (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken.) Beim Ueberleiten von CS_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92). $CS_2 + Na.NH_2 = NH_2.CS.SNa = CN.SNa + H_2S$.

Die freie Rhodanwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271 [1829]). Beim Arbeiten in gröfserem Mafsstabe treten hierbei Explosionen ein (HERMES, *Z.* 1866, 417).

Die Säure bildet eine farblose Flüssigkeit, die im Kältegemisch krystallinisch erstarrt, aber schon bei Blutwärme schmilzt. Zersetzt sich rasch in Blausäure und Persulfocyanwasserstoff. Die wässerige Lösung der Säure (dargestellt durch Behandeln von, in Wasser vertheiltem, Rhodanquecksilber mit H_2S) ist viel beständiger; sie hält sich um so besser, je verdünnter sie ist. Eine Lösung mit 12,7 % CNSH hat das spec. Gew. = 1,040 bei 17°, riecht durchdringend nach Essigsäure und ist nicht giftig (HERMES). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 305. Die freie Rhodanwasserstoffsäure erzeugt auf Papier einen rothen Fleck, der beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, verschwindet. Eine verdünnte, wässerige Lösung der Säure erzeugt keinen Fleck, derselbe tritt nur auf, sobald das Wasser verdunstet ist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 346. Vgl. Rhodankalium). Beim Kochen der wässerigen Lösung entweicht 1 Thl. der Säure unzersetzt, während der Rest in CO_2, NH_3 und CS_2 zerfällt (VÖLCKEL, *A.* 43, 81). $2CNSH + 2H_2O = CO_2 + CS_2 + 2NH_3$. Von H_2S wird die Säure in NH_3 und CS_2 zerlegt (VÖLCKEL): $CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3$. Mit Zink und Salzsäure entstehen Trithioformaldehyd. $(CH_2S)_3$, NH_3, Methylamin und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 179). I. $CNSH + H_4 = CH_2S + NH_3$ und II. $CNSH + H_2 = CNH + H_2S$. In dieser Reaktion entstehen zunächst nur HCN und H_2S. Dann setzt sich der Rhodanwasserstoff mit dem Schwefelwasserstoff um $(HCNS + H_2S = NH_3 + CS_2)$ und man erhält nun Trithioformaldehyd und Methylamin als Reduktionsprodukte von CS_2 und von HCN (SESTINI, FUNARO, *G.* 12, 184). Beim Erwärmen der Säure (oder eines Alkalirhodanids) mit wasserhaltiger Schwefelsäure tritt Spaltung in NH_3 und Kohlenoxysulfid COS ein. Organische Säuren zerfallen mit Rhodanwasserstoff in COS und Säurenitrile oder Säureamide: $CNHS + C_2H_3O(OH) = COS + C_2H_3O.NH_2 = COS + C_2H_3N + H_2O$. Diese Reaktion erfolgt schon beim Erwärmen von CNSK oder $CNS(NH_4)$ mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit Eisessig auf höchstens 80°, so entsteht Acetylpersulfocyansäure $C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$; erst in höherer Temperatur erhält man

Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). Essigsäureanhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure.

Die Rhodanmetalle sind gröfstentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, -kupfer, -quecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen beim Glühen in Stickstoff, Cyan, CS_2 und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniumcarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässerige Lösung von Rhodankalium geleitet, erzeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. Dieser Körper entsteht auch bei der Elektrolyse einer koncentrirten wässerigen Lösung von Rhodanammonium, namentlich bei 50° (LIDOW, *Ж.* 16, 271). Von H_2S werden Rhodanquecksilber und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei und -kupfer (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber wird durch HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünnten Chlor- oder Brommetallen gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlorsilber wird, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber umgesetzt (VOLHARD). — Die (in Wasser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt an der blutrothen Färbung, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben [Bildung von $Fe(SCN)_3$; vgl. übrigens: Rhodankalium].

Quantitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) *Rhodanide.* Durch Titriren mit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) (VOLHARD, *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Mafsanalyse: VOLHARD; zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe: ZIMMERMANN, *A.* 199, 1.

Rhodanmetalle: CLAUS, *Berz. Jahresb.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berz. Jahresb.* 23, 157; HERMES, *Z.* 1866, 417. Bildungswärme der Rhodanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 534.

$NH_4.SCN$. *Bildung.* Aus CS_2 und NH_3; aus HCN und $(NH_4)_2S_x$ (s. S. 1008). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 3000 Thln. koncentrirtem Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und 700—800 Thln. CS_2 einen oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf $^1/_3$ ab und filtrirt die farblos gewordene, noch heifse Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLON, *J.* 1860, 237; vgl. GRIES, *J.* 1861, 340). Man wendet am besten 600 g Alkohol (von 95 %), 800 g NH_3 (spec. Gew. = 0,912) und 350—400 g CS_2 an; Ausbeute: 280 g $NH_4.SCN$ (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 518). — Tafeln oder Blätter. Schmelzp.: 159° (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Spec. Gew. = 1,3075 bei 13° (CLARKE, *J.* 1877, 43). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 122,1 Thle. und bei 20° 162,2 Thle. $NH_4.SCN$. Beim Mischen von 133 Thln. NH_4SCN mit 100 Thln. Wasser von 13,2° sinkt die Temperatur auf —18° (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g $NH_4.SCN$ in 90 g Wasser von 17° sinkt die Temperatur auf — 12° (CLOWES, *Z.* 1866, 190). Leicht löslich in Alkohol. Geht bei längerem Schmelzen zum Theil in den isomeren Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ über. Höher erhitzt (auf 170—200°) tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffguanidin und H_2S [resp. CS_2 und $(NH_4)_2S$] ein. Beim Erhitzen auf 230—260° entstehen Thioprussiamsäuren. Bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Melam $C_6H_9N_{11}$, und dieses geht endlich in Mellon über. Mehrere Oxyde (HgO, ZnO, Ag_2O) lösen sich leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 225). — $Hg(CN)_2.NH_4.SCN$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

Rhodanwasserstoff-Aethylamin $NH_2(C_2H_5).CNSH$ und das Isoamylaminsalz $NH_2(C_5H_{11}).CNSH$ wandeln sich, beim Erhitzen, nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

Rhodanwasserstoff-Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2$. *Darstellung.* Aus Aethylendiamin und CNSH (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Grofse durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 145°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Schmelzen in Aethylenthioharnstoff und Rhodanammonium. $N_2H_4(C_2H_4).(CNSH)_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + NH_4.SCN$.

Guanidinsalz s. S. 932.

LiSCN. Sehr zerfliefsliche Blätter (H.). — NaSCN. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 1863, 312). $2(4KCN.Fe[CN]_2) + 12Na_2S_2O_3 = 12NaSCN + 4K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + Na_2S + 2FeS$. Zerfliefsliche, rhombische Tafeln (M.).

KSCN. *Bildung.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit K_2S (oder mit Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz, unter Fällung von FeS, in KSCN über (LÖWE, *J.* 1853, 407). — *Darstellung.* Man schmilzt 17 Thle. K_2CO_3 mit 3 Thln. Schwefel und giebt dazu 46 Thle. geröstetes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glühhitze, bis alles Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von $K_2S_2O_3$. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte

Lösung mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, *A.* 73, 229; LIEBIG, *A.* 50, 345; 51, 288). — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche und trägt (auf 2 Thle. KCN — 1 Thl.) Schwefel ein (BABCOCK, *Z.* 1866, 666). — Säulen oder Nadeln. Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, *J.* 1860, 17). Schmelzp.: 161,2° (POHL, *J.* 1851, 59). 100 Thle. Wasser von 0° lösen 177,2 Thle. und bei 20° 217,0 Thle. KSCN (RÜDORFF). Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt indigblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiſs (NÖLLNER, *J.* 1856, 443; *A.* 108, 20). In alkalischer Lösung wird Rhodankalium von $KMnO_4$ zu KCNO und K_2SO_4 oxydirt; in saurer Lösung bleibt die Oxydation bei der Bildung von KCN (resp. HCN) und K_2SO_4 stehen (PÉAN, *J.* 1858, 585). Eine koncentrirte Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besser noch von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und verschwindet beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, *J.* 1852, 439 u. 440; DAVY, *J.* 1865, 294). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel (H_2O_2, Cl ...) (BESNOU). PCl_5 wirkt auf KSCN bei gelindem Erwärmen nach der Gleichung: $KSCN + PCl_5 = CNCl + PSCl_3 + KCl$. Bei höherer Temperatur entstehen $PSCl_3$, Chlorschwefel, Cyanurchlorid Cy_3Cl_3 und PCl_3 (H. SCHIFF, *A.* 106, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortrefflich zur Bereitung von Kältegemischen. Beim Mischen von 100 Thln. Wasser von 10,8° mit 150 Thln. KSCN sinkt die Temperatur auf —23,7° (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werden.

$Mg(SCN)_2 + 4H_2O$ (M.). — $Ca(SCN)_2 + 3H_2O$. Zerflieſslich (M.). — $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$ (M.). — $Ba(SCN)_2 + 2H_2O$. Zerflieſslich (M.). Die siedende alkoholische Lösung hält 32,8% wasserfreies Salz; eine bei 20° gesättigte Lösung hält 30% wasserfreies oder 45,1% wasserhaltiges Salz (TSCHERNIAC, HELLON, *B.* 16, 349). — $Zn(SCN)_2$. Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $Zn(SCN)_2 + 2NH_3$ (M.; FLEISCHER, *A.* 179, 233). — $Cd(SCN)_2$ (M.).

$Hg_2(SCN)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen eines groſsen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KSCN (CLAUS, *J. pr.* 15, 406; PHILIPP, *Z.* 1867, 553; vgl. HERMES, *Z.* 1866, 418). — Weiſser Niederschlag, unlöslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid $Hg(SCN)_2$. Zerfällt, mit Alkalien gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (PH.). — $Hg(SCN)_2$. Wird durch Mengen von KSCN und $Hg(NO_3)_2$ als weiſser Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Löst sich in KSCN und in $Hg(NO_3)_2$. Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in kalter Salzsäure, NH_4Cl. Das trockene Salz schwillt beim Erhitzen sehr stark an („Pharaoschlange"). — $2SCNH + Hg(SCN)_2$. Gelbe Nadeln (HERMES). — $C_2H_3O_2.Hg(SCN)$. Blättchen (BYK, *J. pr.* [2] 20, 332). — $2NH_4.SCN + Hg(SCN)_2$ (FLEISCHER, *A.* 179, 230; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 61). — $3NH_3.2Hg(SCN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (FLEISCHER; EHRENBERG). — $KSCN + Hg(SCN)_2$ (CLAUS, *J. pr.* 15, 407; PHILIPP). — $Zn(SCN)_2 + Hg(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $(NH_2.Hg).SCN + HgO$ (CLAUS; PHILIPP, *Z.* 1867, 553 und *A.* 180, 341; FLEISCHER, *A.* 179, 228; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 63). — $Yt(SCN)_2 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $La(SCN)_3 + 7H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — Tl(SCN). Blättchen (KUHLMANN, *J.* 1862, 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, *J.* 1865, 245). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HERMES, *J.* 1866, 296). — $Sn(SCN)_2$. Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, *J.* 1865, 294). — $Ce(SCN)_3 + 7H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534). — $Pb(SCN)_2$. Gelbe Krystalle, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, *P.* 25, 546). Das trockene Salz fängt bei 190—195° an sich zu zersetzen (KRÜSS, *B.* 17, 1767). — OH.Pb.SCN. Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, *P.* 15, 546). — $Sm(SCN)_3 + 6H_2O$. Zerflieſsliche Nadeln (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). — $Er(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $Di(SCN)_3 + 6H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $Bi(SCN)_3$ (MEITZENDORFF). — $Bi(SCN)_3.2Bi_2O_3 + 2H_2O$ (M.).

$Cr(SCN)_3$. Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerflieſslich (CLASEN, *Z.* 1866, 102). — $3HSCN.Cr(SCN)_3$. *Darstellung.* Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und H_2S (RÖSLER, *A.* 141, 195). Nur in wässeriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt beim Verdunsten in HSCN und $Cr(SCN)_3$. Doppelrhodanide: RÖSLER. — $3(NH_4.CNS) + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$. — $3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 7H_2O$. Zerflieſsliche Blättchen. — $3KSCN + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man kocht zwei Stunden lang eine Lösung von 6 Thln. KSCN und 5 Thln. Chromalaun und fällt die koncentrirte Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchscheinenden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei 16°, = 1,7051 bei 17,5° (CLARKE, *J.* 1877, 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thln. Alkohol. Verdünnte Natronlauge scheidet, erst beim

Erwärmen, Chromoxyd ab. NH_3 wirkt nur bei längerem Kochen zersetzend ein; kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Verdünnte Salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. — $3Ba(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 16H_2O$. Tiefrubinrothe zerfließliche Prismen. — $3Pb(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$; — $Pb(SCN)_2 + Cr(SCN)_3 . 2Pb(OH)_2 + 2^1/_2 H_2O$.

Chromammonium-Rhodanüre (REINECKE, *A.* 126, 113). *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von (5 Thln.) $NH_4.SCN$ mit (2 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ (MORLAND, *J.* 1860, 162) entsteht das Ammoniumsalz der Säure $N_2CrH_6(SCN)_4.H$. — $8NH_4.SCN + Cr_2O_3 = 2N_2CrH_6(SCN)_4.NH_4 + 2NH_3 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Rhodanammonium so lange $K_2Cr_2O_7$ ein, bis die Masse fest geworden ist. Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Eintragen von festem Salmiak, das Ammoniaksalz (R.). — Die freie Säure erhält man aus dem Quecksilbersalz und H_2S. Sie ist amorph und löst sich mit tief rother Farbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien und Säuren zersetzen die Säure und deren Salze. — $NH_4.(N_2.CrH_6[SCN]_4)$. Kleine, granatrothe Schuppen oder Rhombendodekaëder. Ziemlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zerfällt bei längerem Erwärmen in $NH_4.SCN$, $Cr(SCN)_3$ und etwas Chromoxyd. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $NH_4(N_2.CrH_6[SCN]_4) + 4KOH = 4KSCN + 3NH_3 + Cr(OH)_3 + H_2O$. — $Na(N_2.CrH_6[SCN]_4)$. — $K(N_2.CrH_6[SCN]_4)$ (bei 100°). — $Hg(N_2.CrH_6[SCN]_4)_2$. Rosenrother, flockiger Niederschlag. — $Cu_2(N_2.CrH_6[SCN]_4)_2$. Pulveriger, gelber Niederschlag. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in KSCN, NH_3, Cr_2O_3 und Cu_2O.

$Mo(SCN)_3$. (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, *J.* 1863, 679; *Fr.* 6, 86). — $Mn(SCN)_2 + 3H_2O$ (MEITZENDORFF). — $Fe(SCN)_2 + 3H_2O$. Grüne, schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, *A.* 99, 49). — $Hg(SCN)_2 . Fe(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 305). — $Fe(SCN)_3 + 3H_2O$. Schwarzrothe Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv dunkelblutroth gefärbt. (Empfindlichste Reaktion auf Eisen.) Eine wässerige Lösung des reinen Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge eines unlöslichen, basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung des Eisenrhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure entfärben zwar auch die Lösungen des Eisenrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure wird dieselbe wieder hergestellt. Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Eisenoxydlösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, *A.* 199, 11).

$Co(SCN)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, *A.* 99, 54). Beim Versetzen einer Kobaltlösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des Kobalts durch Spektralanalyse) (WOLFF, *Fr.* 18, 38). Nachweis von Kobalt, bei Gegenwart von Eisen und Nickel. Man fällt die Lösung der drei Metalle mit überschüssigem Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Volume Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf Kobalt) (VOGEL, *B.* 12, 2314). — $Hg(SCN)_2.Co(SCN)_2$ (CLÈVE, *J.* 1864, 304). — $Ni(SCN)_2 + {}^1/_2 H_2O$ (M.); — $Ni(SCN)_2 + 4NH_3$ (M.); — $Hg(SCN)_2 + Ni(SCN)_2 + 2H_2O$ (CLÈVE).

Platinrhodanide (BUCKTON, *A.* 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. Sie sind leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen Geruch. a. Platinrhodanür $Pt(SCN)_2$. Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und Kaliumplatinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz $2KSCN + Pt(SCN)_2$ ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. 1 Thl. löst sich in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 15,5°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — Giebt mit Silberlösung einen blassgelben Niederschlag $2AgSCN + Pt(SCN)_2$. — Aus dem entsprechenden Baryumsalz kann durch H_2SO_4 die freie Säure $2HSCN + Pt(SCN)_2$ abgeschieden werden. Dieselbe zersetzt sich in wässeriger Lösung selbst beim Abdampfen im Vakuum. — $Pt(SCN)_2.2NH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von $2KSCN.Pt(SCN)_2$ oder $2KSCN.Pt(SCN)_4$ mit NH_3; aus $2NH_3.PtCl_2$ und KSCN. — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 100—110° zu einer granatrothen Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. — $2Pt(SCN)_2.4NH_3 = Pt(NH_3)_4(SCN)_2 + Pt(SCN)_2$. *Bildung.* Aus $4NH_3.PtCl_2$ und $2KSCN.Pt(SCN)_2$. — Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b) Platinrhodanid $Pt(SCN)_4$. Die freie Säure $2HSCN.Pt(SCN)_4$ erhält man aus dem Bleisalze mit H_2S. Sie ist eine starke Säure. Ihre wässerige Lösung ist roth und zersetzt sich beim Verdunsten. — $2NH_4SCN.Pt(SCN)_4$. Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. — 2KSCN.

$Pt(SCN)_4$. *Darstellung.* In eine warme Lösung von 5 Thln. KSCN trägt man 4 Thle. $2KCl.PtCl_4$ ein und filtrirt die heiſse Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Carminrothe, sechsseitige Blätter, Abschnitte eines regulären Oktaëders (Keferstein, *J.* 1856, 445). Spec. Gew. = 2,342 bei 18°; 2,370 bei 19° (Clarke, *J.* 1877, 43). Löslich in 12 Thln. Wasser von 60° und noch leichter löslich in Alkohol. Das trockene Salz entzündet sich bei mäſsigem Erwärmen. Explodirt sehr heftig beim Reiben mit $KClO_3$. Die wässerige Lösung des Salzes giebt mit Zink: Platinschwarz, HSCN, K_2SO_4 und freie Schwefelsäure. Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: Claus, *A.* 99, 56. — Durch Digeriren einer zehnprocentigen Lösung von KSCN mit wenig Platinchloridlösung erhielt Wyrubow (*A. ch.* [5] 11, 417) ein Salz $2KSCN.Pt(SCN)_4 + 2H_2O$, das sich beim Erkalten in kleinen, hellcarmoisinrothen, monoklinen Krystallen ausschied. Das Salz verwittert leicht und wird dann ziegelroth. — $Hg_2(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Tief orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser blass primelgelb. — $Pb(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; — $Pb(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. PbO. Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Fe(SCN)_2.Pt(SCN)_4$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $2AgSCN.Pt(SCN)_4$. Orangegelber Niederschlag.

Palladiumdoppelrhodanide: Croft (*Z.* 1867, 671). — $3NH_3.Pd(SCN)_2$. Rothbraune Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür. $Cu_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Man fällt eine mit SO_2 (oder mit $FeSO_4$) versetzte Kupfervitriollösung mit KSCN (Berzelius; Porret; Claus, *J. pr.* 15, 401; Meitzendorff, *A.* 44, 269). — Weiſses Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünten Säuren, löslich in NH_3. (Trennung des Kupfers von Zn, Fe ...). Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CS_2, Cu_2S_2 und Mellon und dann in Schwefel und Mellonkupfer (Liebig, *A.* 50, 347). — 2. Rhodanid. $Cu(SCN)_2$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag (Claus; Meitzendorff). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäſsig koncentrirte, luftfreie, mit wenig überschüssiger H_2SO_4 versetzte Rhodankaliumlösung mit koncentrirter Kupfervitriollösung mischt (Hull, *A.* 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend. $6Cu(SCN)_2 + 4H_2O = 3Cu_2(SCN)_2 + 5SCNH + CNH + H_2SO_4$. — $Cu(SCN)_2.2NH_3$. Kleine blaue Nadeln (M.). — $Cu(SCN)_2.Cu_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Man löst Kupferrhodanid $Cu(SCN)_2$ in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (Hull). — Oppermentgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KSCN. Wird von Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber AgSCN. Weiſser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in NH_3. — $AgSCN.NH_3$. Glänzende Blättchen (Gintl, *J.* 1869, 316; Gössmann, *A.* 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. — $NH_4.SCN + AgSCN$ (Fleischer, *A.* 179, 232). — KSCN. AgSCN. Glänzende Rhombenoktaëder. Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes AgSCN und in KCN. — $3AgSCN.Cr(SCN)_3$ (Roesler, *A.* 141, 192).

Rhodangold (Clève, *Z.* 1865, 412). a. Goldrhodanür. $AuSCN.NH_3$. *Bildung.* Beim Fällen des Kaliumdoppelsalzes mit NH_3. — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heiſsem zersetzt. Löslich in NH_3. — KSCN. AuSCN. *Darstellung.* Man setzt zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung so lange $AuCl_3$, als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über 100°.

b. Goldrhodanid. $KSCN.Au(SCN)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung.

Skey (*J.* 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe-Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, $Pt-NH_4$ und Pt-K beschrieben aber nicht analysirt.

Alkylrhodanide CN.SR. Man erhält die Alkylrhodanide durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KSCN mit Alkyljodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Bleimercaptide. Die Alkylrhodanide sind riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von Hofmann (*B.* 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Konstitution der Alkylrhodanide, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen RN.CS.

1. Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Alkylrhodanide in Sulfonsäuren übergeführt. $CH_3.S(CN) + O_2 + H_2O = CH_3.SO_3H + CNH$.

2. Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Alkylrhodanide in Mercaptane und Blausäure. $C_2H_5.SCN + H_2 = C_2H_5.SH + CNH$. Die Blausäure wird durch den Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaktion: $2C_2H_5.SCN + 16H = (C_2H_5)_2S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$.

3. Bei Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr entstehen CO_2, NH_3 und Sulfide, offenbar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Mercaptan. $C_2H_5.S.CN + H_2O = C_2H_5.SH + CNOH$.

4. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf Alkylrhodanide ein und erzeugt CO_2, NH_3 und Dithiokohlensäureester. $2C_2H_5.SCN + 3H_2O = CO_2 + 2NH_3 + CO(SC_2H_5)_2$.

5. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet und daneben Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.

6. Metallisches Natrium bewirkt glatte Spaltung: $2C_2H_5.SCN + 2Na = (C_2H_5)_2S_2 + 2NaCN$.

7. Die Alkylrhodanide absorbiren bei 100° leicht H_2S und bilden Dithiocarbaminsäureester. $C_2H_5.SCN + H_2S = NH_2.CS.SC_2H_5$.

8. Sie verbinden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53).

9. Die Alkylrhodanide absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystallisirte Additionsprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile gespalten werden (HENRY, *J.* 1868, 652).

Methylrhodanid $C_2H_3NS = CH_3S.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Bromcyan auf 100° (CAHOURS, *J.* 1875, 257). $2(CH_3)_2S + CNBr = CH_3.SCN + (CH_3)_3SBr$. — *Darstellung.* Man destillirt die koncentrirten, wässerigen Lösungen von gleichen Theilen KCNS und methylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, *A.* 61, 95). Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 132,9° bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (PIERRE, *J.* 1851, 51). Molekularverbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 398,950 Cal. (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 196). Giebt beim Behandeln mit Salpetersäure Methansulfonsäure $CH_3.SO_3H$. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen NH_3, $(CH_3)_2S_2$, KCN, K_2CO_3. Mit alkoholischem Schwefelkalium werden KCNS und $(CH_3)_2S_2$ gebildet. Reines Methylrhodanid wandelt sich beim Erhitzen auf 180—185° theilweise in Methylsenföl um. Erhitzt man aber Methylrhodanid mit einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure, so polymerisirt es sich zu Trithiocyanursäuretrimethylester $(CN.S.CH_3)_3$. Von trocknem Chlor wird Methylrhodanid, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid Cy_3Cl_3, Perchlormethylsulfid $(CCl_3)_2S$ und CCl_4 (RICHE, *A.* 92, 357). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° wird Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ$ gebildet (CAHOURS, *J.* 1875, 257).

Aethylrhodanid $C_3H_5NS = C_2H_5.SCN$. *Bildung.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid und Jodcyan; bei dieser Reaktion entsteht nur Aethyldisulfid (HENRY, *B.* 2, 636). $(C_2H_5S)_2Hg + 2CNJ = (C_2H_5)_2S_2 + HgJ_2 + CN_2$. — *Darstellung.* Wie Methylrhodanid (CAHOURS, *A.* 61, 99). — Siedep.: 141—142° (MEYER, *A.* 171, 47); 146° (kor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0; 1,0126 bei 19°; 0,8698 bei 146° (BUFF, *B.* 1, 206). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Wird von Salpetersäure oder dem Gemenge von HCl und $KClO_3$ zu Aethansulfonsäure oxydirt. Wird von Natrium glatt in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (HOFMANN, *B.* 1, 184). Beim Erhitzen mit wässerigem Kali, im Rohr auf 100°, entstehen Aethyldisulfid, KCN, und KCNO (BRÜNING, *A.* 104, 198). $2C_2H_5.SCN + 2KOH = (C_2H_5)_2S_2 + KCN + KCNO + H_2O$. Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyldisulfid, CO_2, NH_3, aber kein Rhodankalium (LÖWIG, *P.* 67, 101). Setzt sich beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelkalium um in Rhodankalium und Aethylsulfid (LÖWIG). Beim Erhitzen mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak auf 100° werden Aethyldisulfid, $CN.NH_4$, Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte gebildet (KREMER, *J.* 1858, 401; JEANJEAN, *J.* 1862, 364). Verbindet sich mit trockenem Schwefelwasserstoff zu Dithiocarbaminsäureester. Verbindet sich mit Thioacetsäure zu Acetyldithiocarbaminsäureester $NH(C_2H_3O).CS_2.C_2H_5$ (S. 999). Beim Einleiten von Chlorgas in Aethylrhodanid entstehen Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ und eine bei 134—135° siedende Flüssigkeit $C_2H_3SCl_3$ (JAMES, *J. pr.* [2] 30, 316). Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides $P(C_2H_5)_3S$ gebildet und daneben Tetraäthylphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodid $S(CH_3)_3J$ und andere Körper (DEHN, *A. Spl.* 4, 107).

Verbindungen mit Haloïdsäuren (HENRY, *J.* 1868, 652). $C_2H_5.SCN.2HBr$. $C_2H_5.SCN.HJ$ (?) (vgl. GLUTZ, *A.* 153, 312). Behandelt man Aethylrhodanid mit Jodphosphor und Wasser, so bilden sich Mercaptan, CO_2, NH_3, der Dithiokohlensäureester $CO(SC_2H_5)_2$ und eine jodhaltige, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung $C_2H_5.SH.HJ$ (?) (GLUTZ).

Chloräthylrhodanid $C_3H_4ClNS = CH_2Cl.CH_2.SCN$. *Darstellung.* Beim Kochen von (100 Thln.) Aethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2Br$ mit (66 Thln.) KCNS und (250 g) Alkohol von (98%) (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 352). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 411). Unangenehm riechendes Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 202—203°; 106—108°

bei 400 mm. Zersetzt sich bei 210°. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl.CH_2(SO_3H)$ oxydirt. Liefert mit Na_2SO_3 Rhodanäthylsulfonsäure.

Rhodanäthylsulfonsäure $C_3H_5NS_2O_3 = CNS.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Chloräthylrhodanid mit einer nicht zu koncentrirten, wässerigen Lösung von 1 Thl. Na_2SO_3, an der Sonne (JAMES, *J. pr.* [2], 26, 381).

Propylrhodanide $C_4H_7NS = C_3H_7.SCN$. 1. Normalpropylrhodanid Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163° (SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

2. Isopropylrhodanid. Siedep.: 149—151°; spec. Gew. = 0,963 bei 20° (HENRY, *B.* 2, 496). Siedep.: 152—153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,989 bei 0°; = 0,974 bei 15° (GERLICH, *A.* 178, 83).

Isobutylrhodanid $C_5H_9NS = C_4H_9.SCN$. Siedep.: 174—176° (REIMER, *B.* 3, 757).

Isoamylrhodanid $C_6H_{11}NS = C_5H_{11}.SCN$. Siedep.: 197° (MEDLOCK, *A.* 69, 222). Spec. Gew. = 0,905 bei 20° (HENRY, *J.* 1847/48, 700). — $C_5H_{11}.S.CN.2HBr$ (L. HENRY, *J.* 1868, 652).

Hexylrhodanide $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}.SCN$. 1. Aus KCSN und Hexylchlorid (aus Petroleumhexan). Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 0,922 bei 12° (CAHOURS, PELOUZE, *J.* 1863, 526).

2. Sekundärhexylrhodanid. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206 bis 207,5° (UPPENKAMP, *B.* 8, 55),

Sekundäroktylrhodanid $C_9H_{17}NS = C_8H_{17}.SCN$. *Bildung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.: 142° (JAHN, *B.* 8, 805).

Allylrhodanid $C_4H_5NS = C_3H_5.SCN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid $(C_3H_5.S)_2Pb$ mit einer ätherischen Chlorcyanlösung (BILLETER, *B.* 8, 464). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodanammonium in (2,5 bis 3 Thln.) Alkohol (von 80—90%) mit Allylbromid, lässt in der Kälte (bei 0°) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, *A.* 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161°; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; 1,056 bei 15° (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföl über. Zerfällt mit alkoholischem Kali in KSCN und Allylmercaptan $C_3H_5.SH$; mit Natriumamalgam entstehen Na_2S und Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (B.). Verbindet sich nicht mit NH_3 (G.).

α-Chlorallylrhodanid $C_4H_4ClNS = CNS.CH_2.CCl:CH_2$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin und Rhodankalium (HENRY, *Bl.* 39, 526). — Siedep.: 180—181°.

Propargylrhodanid $C_4H_3NS = C_3H_3.SCN$. *Bildung.* Aus Propargylbromid und KCNS (HENRY, *B.* 6, 729). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destilliren.

Methylenrhodanid $C_3H_2N_2S_2 = CH_2(SCN)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, *B.* 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 102°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)$ oxydirt.

Aethylenrhodanid $C_4H_4N_2S_2 = C_2H_4(SCN)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHEIN, *J.* 1855, 609; BUFF, *A.* 100, 229). Zur Darstellung ist es vortheilhafter Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, *A.* 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 90°. Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niefsen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird von Salpetersäure zu Disulfoätholsäure $C_2H_4(SO_3H)$ oxydirt. Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen zwei Säuren $CNH_7S_3O_{10}$ und $C_4H_{14}S_9O_{12}$. Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung: $C_2H_4(CNS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4.[P(C_2H_5)_3]_2(CN)_2$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 55).

Rhodanäthylsulfinsalze $C_3H_6NS_2R = CNS.CH_2.CH_2.SH_2R$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylenrhodanid mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, *A.* 153, 313). $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_3H_6NS_2.Cl + HCN$. Die freie Base existirt nicht. Behandelt man das Chlorid oder Jodid mit Silberoxyd, so nimmt die Lösung eine saure Reaktion an. — Chlorid $C_3H_6NS_2.Cl$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Aethylenrhodanid mit koncentrirter Salzsäure (GLUTZ). Für die Darstellung des Chlorids ist es besser, Aethylenrhodanid mit Zinn und koncentrirter Salzsäure eine Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürdoppelsalz auskrystallisirt. Das freie Chlorid krystallisirt aus Alkohol in feinen Schüppchen. — $2C_3H_6NS_2Cl + SnCl_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich. — $C_3H_6NS_2J$. Zolllange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb 100° unter Zersetzung. Verbindet sich mit

NH_3 zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säuren wieder das Jodid $C_3H_6NS_2.J$ abscheiden. — $C_3H_6NS_2.NO_3 + ^1/_2H_2O$. Tafeln. — $C_3H_6NS_2.SCN$. Schwer lösliche, dünne Lamellen.

Säuren $CH_7NS_3O_{10}$(?) und $C_4H_{14}S_9O_{12}$(?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylenrhodanid mit einer sehr koncentrirten Lösung von Natriumdisulfit tritt eine lebhafte Reaktion ein, und es scheidet sich, beim Erkalten, das Salz $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ ab. Aus dem Filtrat fällt man, durch Alkohol, den Rest des Salzes $CH_4S_3NO_{10}.Na_3$ und koncentrirt dann die abgegossene Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz $C_4H_{10}S_9O_{12}.Na_4$ wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (GLUTZ, *A.* 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_2.C(SO_3Na)_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich im trocknen Zustande über 140°. Die wässerige Lösung zerfällt bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Na_2SO_4. Koncentrirte Salzsäure entwickelt daraus erst bei 100° schweflige Säure. — $(CH_4NS_3O_{10})_2Ba_3$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Kommt der Säure die Formel $CH_5NS_3O_9$ zu, so erklärt sich ihre Bildung: $CH_2(SCN).CH_2(SCN) + 3HSO_3K = CH_3.CH_2(SCN) + NH_2.C(SO_3K)_3 + S$.

Salz: $Na_4.C_4H_{10}S_9O_{12}$. Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei 90° an sich zu zersetzen. Giebt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keine Niederschläge; mit $AgNO_3$ entsteht ein weifser, flockiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel $Na_2.C_2H_4S_4O_6$, und dann erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung: $C_2H_4(CNS)_2 + 2NaHSO_3 = C_2H_4(S.SO_3Na)_2 + 2HCN$].

Allyltrirhodanid $C_6H_5N_3S_3 = C_3H_5(SCN)_3$. *Darstellung.* Aus Tribromhydrin $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637). — Kleine Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 126°. Verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei 13°.

Säurerhodanide $C_nH_{2n-1}O.SCN$.

Acetylrhodanid $C_3H_3NSO = CH_3.CO.SCN$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 295).

Bei 132—133° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,151 bei 16°. Riecht äufserst stechend. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Spaltung und aufserdem Bildung von Persulfocyansäure, CS_2 und COS. Silberoxyd wirkt heftig ein: man erhält Acetonitril, CO_2 und Ag_2S. Verbindet sich in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt.

Butyrylrhodanid $C_5H_7NSO = C_3H_7.CO.SCN$. Siedet, unter Zersetzung, bei 180° (MIQUEL).

Alkylthiocarbimide (Senföle) R.N.CS. Eine mit Rhodanwasserstoff CN.SH isomere Säure HN.CS ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze MéN.CS. Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche sich zu den Alkylrhodaniden ebenso verhält, wie die Alkylcarbimide (von WÜRTZ) R.N.CO zu den Cyansäureestern (von CLOËZ) CN.OR. Die Senföle bilden sich bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ auf primäre Amine (RATHKE, *A.* 167, 218) oder aus monoalkylirten Dithiocarbaminsäuren NH(R).CS.SH, und zwar durch Behandeln der Salze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation ihrer Quecksilbersalze (HOFMANN, *B.* 1, 171; 2, 452). Alkylirte Dithiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch Zusammenbringen von primären Alkoholbasen mit CS_2 und Alkohol (HOFMANN) oder, statt Alkohol, besser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). $2C_2H_5.NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5).CS.S.NH_3(C_2H_5)$. Versetzt man die Lösung eines solchen Salzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder: $2NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg$.

Das Quecksilbersalz zerfällt bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser in ein Senföl, H_2S und HgS. $[NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg = 2C_2H_5.NCS + HgS + H_2S$. Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und CS_2, verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (HOFMANN, *B.* 7, 811). Da nur primäre Alkoholbasen in Dithiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen (HOFMANN, *B.* 8, 106).

Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkylirten Dithiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod

(HOFMANN). $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = C_2H_5.N.CS + N(C_2H_5)H_2.HJ + HJ + S$. Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der frei werdende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 2HJ = CS_2 + 2N(C_2H_5)H_2.HJ$. Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen: $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = 2HJ + CS(NH.C_2H_5)_2$ (Diäthylthioharnstoff) + S. Die Totalausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung: $5NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5.N.CS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_2.HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + 3S$ (RUDNEW, Ж. 10, 188).

Alkylrhodanide lassen sich zum Theil in Senföle umwandeln. Methylrhodanid wandelt sich, bei längerem Erhitzen auf 180—185°, theilweise in Methylsenföl um (HOFMANN, *B.* 13, 1350). Allylrhodanid geht beim Kochen (161°), langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Allylsenföl über.

Senföle entstehen beim Erhitzen der Alkylcarbimide mit P_2S_5 (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 258). $5C_2H_5.N.CO + P_2S_5 = 5C_2H_5.NCS + P_2O_5$.

Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Sie lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Ihre Isomerie mit den Alkylrhodaniden (s. S. 1012) ergiebt sich aus folgenden Reaktionen (HOFMANN, *B.* 1, 176):

1. Durch Oxydationsmittel (HNO_3) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt. $C_2H_5.NCS + O_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$.

2. Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd. $C_2H_5.N.CS + H_4 = C_2H_5.NH_2 + CH_2S$. Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion: $C_2H_5.NCS + 6H = C_2H_5.NH(CH_3) + H_2S$.

3. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 100°, werden H_2S, CO_2 und Alkylamin gebildet. $C_2H_5.NCS + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2 + H_2S$.

4. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid. $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$.

5. Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf 110°) zu alkylirten Thiocarbaminsäureestern (HOFMANN, *B.* 2, 117). $C_2H_5.NCS + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$.

6. Mit Merkaptanen entstehen, unter denselben Umständen, die analogen Dithiocarbaminsäureester. $C_2H_5.NCS + C_2H_5.SH = NH(C_2H_5).CS_2.C_2H_5$.

7. Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8. Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthylphosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen. $C_2H_5.NCS + NH_3 = NH(C_2H_5).CS.NH_2$; — $C_2H_5.NCS + NH(C_2H_5)_2 = CS(NH.C_2H_5)_2$.....

9. Die Senföle scheinen sich direkt mit Alkalidisulfiten zu verbinden. $C_3H_5.NCS + HKSO_3 = NH(C_3H_5).CS.SO_3K$.

Methylsenföl $C_2H_3NS = CH_3.NCS$. Stechend nach Meerrettig riechende Krystalle. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 119° (HOFMANN, *B.* 1, 172). Molekularverbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 392,060 Cal. (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 197).

Aethylsenföl $C_3H_5NS = C_2H_5.NCS$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Aethylrhodanid und viel eines rothen Salzes beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit Aethyljodid auf 180° (MICHAEL, *Am.* 1, 417; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [3] 56, 297). Aus Aethylcarbimid und P_2S_5 (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 259). — Flüssig. Siedep.: 134°. Riecht stechend, zu Thränen reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (HOFMANN, *B.* 1, 26). Spec. Gew. = 1,0192 bei 0°, = 0,9972 bei 22°, = 0,8763 bei 133,2° (BUFF, *B.* 1, 206).

Aethylsenföloxyd $C_6H_{10}N_2S_2O = \begin{matrix} N(C_2H_5).CS \\ N(C_2H_5).CS \end{matrix} \rangle O$ (?). *Bildung.* Aethylsenföl, in absolutem Aether gelöst, absorbirt Chlorgas und scheidet ein wenig beständiges Pulver $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$ (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterlässt das Oxyd (SELL, *B.* 6, 323). — Centimeterlange, sechsseitige Tafeln und Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol. Scheidet aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylharnstoff.

Aethylsenföl und Aldehydammoniak $C_{14}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Aethylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 9, 573). $2C_2H_5.NCS + 4C_2H_4O.NH_3 = C_{14}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heißem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder verdünnten Säuren, unter Abgabe von Aldehyd, NH_3, Aethylamin u. s. w.

Isopropylsenföl $C_4H_7NS = C_3H_7.NCS$. Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 137—137,5° (JAHN, *M.* 3, 168).

Butylsenföle $C_5H_9NS = C_4H_9.NCS$. 1. Normalbutylsenföl. Flüssig. Siedep.: 167° (HOFMANN, *B.* 7, 512).

2. Isobutylsenföl. Flüssig (REIMER, *B.* 3, 757). Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,9638 bei 14° (HOFMANN, *B.* 7, 511).

3. Sekundärbutylsenföl $(C_2H_5,CH_3).CH.NCS$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele des Krautes von Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (HOFMANN, *B.* 2, 102). — *Darstellung.* Aus dem Butylamin $C_4H_9.NH_2$ des sekundären Butylalkohols (HOFMANN, *B.* 7, 512). — Flüssig. Siedep.: 159,5°; spec. Gew. = 0,944 bei 12°.

4. Tertiärbutylsenföl $(CH_3)_3.C.NCS$. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 10,5°. Siedep.: 140° bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei 10°, = 0,9003 bei 34° (RUDNEW, *Ж.* 11, 179). Riecht angenehm aromatisch.

Amylsenföle $C_6H_{11}NS$. 1. Isoamylsenföl $C_5H_{11}.NCS$. Flüssig. Siedep.: 183 bis 184° (HOFMANN, *B.* 1, 173). Spec. Gew. = 0,9575 bei 0°, = 0,9419 bei 17°, = 0,7875 bei 182° (BUFF, *B.* 1, 206).

2. Tertiäramylsenföl $(CH_3)_2.C(C_2H_5).NCS$. Flüssig. Siedep.: 166° bei 770 mm (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). Riecht aromatisch

Hexylsenföle $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}N.CS$. 1. Normalhexylsenföl. *Darstellung.* Man destillirt normalhexyldithiocarbaminsaures Kupfer mit Wasserdämpfen (FRENTZEL, *B.* 16, 746). $[NH(C_6H_{13}).CS_2]_2Cu = 2C_7H_{13}NS + CuS + H_2S$. — Siedep.: 212°. Riecht nach Rettig.

2. Sekundärhexylsenföl. *Darstellung.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — Flüssig. Siedep.: 197—198°; spec. Gew. = 0,9235.

Sekundäroktylsenföl $C_9H_{17}NS = C_8H_{17}.NCS$. *Darstellung.* Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) (JAHN, *B.* 8, 804). — Flüssig. Siedep.: 232—232,5° (JAHN, *M.* 3, 173).

Allylsenföl $C_4H_5NS = C_3H_5.NCS$. *Vorkommen.* Als Glukosid (myronsaures Kalium) im Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, MAYER) (südliches Russland). Im Meerrettig (HUBATKA, *A.* 47, 153). In Alliaria officinalis (WERTHEIM, *A.* 52, 52) und Thlaspi arvense L. (PLESS, *A.* 58, 36), neben Knoblauchöl. In der Wurzel von Reseda odorata (VOLLRATH, *J.* 1871, 408). — *Bildung.* Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myronsaures Kalium auf, und dieses wird durch einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Senfsamens (Myrosin) in Gährung versetzt (BUSSY, *A.* 34, 223; WILL, KÖRNER, *A.* 125, 257). $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}.K = C_3H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$ (Glykose) + $KH.SO_4$. (Der schwarze Senfsamen enthält nur wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen, weifsen Senfsamen hinzu.) Lässt man die Gährung bei 0° vor sich gehen, so bildet sich, neben Senföl, etwas von dem isomeren Allylrhodanid (E. SCHMIDT, *B.* 10, 187). Beim Behandeln von Allylsulfid (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, *A.* 55, 297). Bei der Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (ZININ, *A.* 95, 128; BERTHELOT, LUCA, *A.* 97, 126), insofern zunächst Allylrhodanid entsteht und dieses sich, bei der Destillation, in Allylsenföl umsetzt (BILLETER, *B.* 8, 464; GERLICH, *A.* 178, 89). — *Darstellung.* Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3—6 Thln. Wasser ein, giebt den wässerigen Auszug von weifsem Senfsamen hinzu, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföl ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen etwa 0,7 Thle.

Flüssig. Siedep.: 150,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0282 bei 0°, = 1,0173 bei 10,1° (KOPP, *A.* 98, 375). Spec. Gew. bei 150°/4° = 0,8740 (R. SCHIFF, *B.* 14, 2767). Siedep.: 44,5° bei 12 mm.; 55,8° bei 22,44 mm; 61,1° bei 29 mm; 66,3° bei 37,4 mm; 85,2° bei 93,2 mm; 148,2 bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 89). Molekularverbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 675,360 Cal. (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 198). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bleibt Senföl längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Allylcyanid über. Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium, im Rohr, um in Rhodankalium und Knoblauchöl (Allylsulfid) (WERTHEIM). Zerfällt mit Zink und Salzsäure in Allylamin, H_2S, CO_2 (OESER, *A.* 134, 8). Nach HOFMANN, *B.* 1, 179) entstehen bei dieser Reaktion Allylamin, CH_4, H_2S und Thioameisenaldehyd, aber keine Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Kupfer oder Silber auf 100—140° entsteht Isocyanallyl $C_3H_5.NC$ (?) (BULK, *A.* 139, 63). Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und HJ, aber nicht mit HCl (HENRY, *Bl.* 7, 87). Senföl verbindet sich direkt mit KHS, $KHSO_3$. Verbindet sich mit Alkohol, bei 100°, zu Allylthiocarbaminsäureäthylester. Dieselbe Verbindung entsteht, neben Allylthiocarbaminsäure, beim Behandeln von Senföl mit alkoholischem Kali. Beim

Erhitzen mit verdünnter HCl auf 200° erfolgt Spaltung in Allylamin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 1, 181). Durch Bleioxyd (und Wasser) wird Senföl in Diallylharnstoff umgewandelt. Senföl und Zinkäthyl: GRABOWSKI, *A.* 138, 173.

Senfölsilbersulfat $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von myronsaurem Kalium mit Silbernitrat (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 267). $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + HNO_3 + KNO_3$. — Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ag_2S, Ag_2SO_4, Senföl und Allylcyanid (?). Durch HCl wird AgCl gefällt, aber kein freies Senföl abgeschieden. Mit Hg wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit H_2S entsteht Allylcyanid: $Ag_2SO_4.C_3H_5NCS + H_2S = C_3H_5.CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$.

Senföl und Aldehyde. 1. $C_{16}H_{31}N_5S_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (2 Mol.) **Aldehydammoniak** und (1 Mol.) Allylsenföl mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 9, 571). $4C_2H_4O.NH_3 + 2C_3H_5.SCN = C_{16}H_{31}N_5S_2O_2 + NH_3 + 2H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Giebt mit Salzsäuregas ein unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von NH_3, Allylamin und Aldehyd. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Spaltung in Aldehyd, NH_3 und Thiosinnamin $NH_2.CS.NH(C_3H_5)$ ein.

2. **Furfuramidsenföl** $C_{15}H_{12}N_2O_3.C_3H_5NCS$. *Darstellung.* Man erhitzt äquivalente Mengen von Allylsenföl und Furfuramid mit Alkohol auf 100° (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Nadeln. Schmelzp.: 118° zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Senfölsulfonsäure $C_4H_7NS_2O_3 = NH(C_3H_5).CS.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz $C_4H_6NS_2O_3.K$ beim Kochen von Senföl mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumdisulfit (BÖHLER, *A.* 154, 59). $C_3H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_6NS_2O_3.K$. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

α-Chlorallylsenföl $C_4H_4ClNS = C_3H_4Cl.NCS$. *Bildung.* Aus α-Epidichlorhydrin $C_3H_4Cl_2$ und alkoholischem SKCN (HENRY, *B.* 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,27 bei 12°.

Bromallylsenföl $C_4H_4BrNS = C_3H_4BrN.CS$. *Bildung.* Aus (α?) Epidibromhydrin $C_3H_4Br_2$ und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: gegen 200°.

Crotonylsenföl $C_5H_7NS = C_4H_7.NCS$. *Bildung.* Aus Crotonylamin $C_4H_7.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von Isobutylenbromid mit alkoholischem Ammoniak bei 100°) (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Siedep.: 179°.

Angelylsenföl $C_6H_9NS = C_5H_9.NCS$. Aus Angelylamin $C_5H_9.NH_2$ (erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Isoamylenbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Siedep.: 190°.

Oenanthylensenföl $C_9H_{14}N_2S_2 = C_7H_{14}.(NCS)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureïd (aus Oenanthol und Thioharnstoff) mit überschüssiger Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). $(NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14} + 2HCl = C_7H_{14}(NCS)_2 + 2NH_4Cl$. — Höchst widrig riechendes, dickes Oel. Verbindet sich mit NH_3 zu Oenanthodithiureïd.

Dithiocyansäure $(CNSH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Persulfocyanwasserstoff mit Kali (FLEISCHER, *A.* 179, 204). $C_2N_2H_2S_3 + 2KHO = (KCNS)_2 + 2H_2O + S$. — *Darstellung.* Man übergiefst je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der koncentrirten erkalteten Lösung von 38 g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit viel absolutem Alkohol, wodurch zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet. — Die freie Säure wird, aus dem Kaliumsalz durch H_2SO_4, als eine gelbe weiche Masse gefällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heifsem und scheidet sich daraus beim Abkühlen in kleinen Kügelchen ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existiren. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit NH_4Cl, so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$K_2(C_2N_2S_2) + H_2O$. Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort

beim Schmelzen des Salzes. — $Ba.C_2N_2S_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle. — $Pb.C_2N_2S_2$. Citronengelber, pulveriger Niederschlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. — $Cu.C_2N_2S_2$. Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. — $(Ag.CNS)_2$. Dunkelgrünes Pulver. — $AgK(C_2N_2S_2)$. Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Aethylester $(C_3H_5NS)_2 = (C_2H_5.CNS)_2$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Aethylbromid bei 100° (FLEISCHER, *A.* 179, 222). — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid $(C_2H_5)_2S_2$.

Dithiocyanursäure $C_3H_3N_3S_2O + H_2O = OH(CN)_3(SH)_2 + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der theoretischen Menge HCl, filtrirt vom KCl ab und lässt das Filtrat bei 30—40° stehen. Die dickflüssig gewordene Masse wird mit konc. NH_3 versetzt, filtrirt und zum Filtrat $BaCl_2$ gegeben. Nach einigem Stehen krystallisirt das Baryumsalz aus (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 122). — Schuppen (aus Wasser). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkalien. Sublimirt theilweise unzersetzt. Entwickelt bei 360° CS_2. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 130° in Cyanursäure und H_2S zerlegt. Auch mit $KMnO_4$ oder HNO_3 entsteht Cyanursäure. Jod erzeugt Oxycyanurdisulfid $C_6H_2N_6S_4O_2$. — $K.C_3H_2N_3S_2O$. Silberglänzende, mikroskopische Prismen. — $Ba.C_3HN_3S_2O + 2H_2O$. Kleine, tropfenförmige Krystallgebilde. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_3HN_3S_2O$. Amorpher Niederschlag.

Trithiocyanursäure $(CN.SH)_3$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und Schwefelnatrium (HOFMANN, *B.* 18, 2201). Die Ester dieser Säure entstehen aus Cyanurchlorid und Natriummerkaptiden oder bequemer durch Erhitzen der Alkylrhodanide mit einigen Tropfen Salzsäure auf 180° (HOFMANN). Man erhitzt die Ester der Trithiocyanursäure drei bis vier Stunden lang mit einer koncentrirten Lösung von Na_2S auf 250° und versetzt dann die Lösung mit HCl bis zu neutraler Reaktion. Man erhält dann das primäre Natriumsalz der Trithiocyanursäure, das man aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl fällt. — *Darstellung.* Man erwärmt (1 Mol.) pulverisirtes Cyanurchlorid mit der koncentrirten, wässerigen Lösung von (4 Mol.) KHS (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 116). — Gelbe Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Verändert sich nicht bei 200°; entwickelt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, CS_2, NH_3, wenig CNSH und hinterlässt Melem $C_6H_6N_{10}$. Wird von Salzsäure bei 200° völlig zerlegt in H_2S und Cyanursäure. Auch durch Erwärmen mit HNO_3, oder durch kalte, alkalische Chamäleonlösung wird Cyanursäure gebildet. Löslich in Alkalien. Die wässerige Lösung wird nicht geröthet durch Eisenchlorid. Die koncentrirte Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat wird durch Eisenchlorid weifs gefällt; ist die Eisenchloridlösung sehr verdünnt, so entsteht, statt das Niederschlages, eine intensive Färbung (K.). Trithiocyanursäure wird, in alkalischer Lösung, von Jod zu Cyanurdisulfid $(CN.S_2)_3$ oxydirt. Aus Trikaliumtrithiocyanurat und chloressigsaurem Kalium entsteht Cyanurtrithioglykolsaures Kalium $(CN.S.CH_2.CO_2K)_3$.

Salze: HOFMANN. — $Na.C_3H_2N_3S_3$. Glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. — $3K.C_3N_3H_2S_3 + C_3N_3H_3S_3 + 6H_2O$. Gelbliche Prismen (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 119). — $K_3.C_3N_3S_3 + 3H_2O$. Krystallinisch (K.). Schmilzt bei etwa 350° dabei in Rhodankalium übergehend. — $Ca.C_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Prismen (K.). — $Sr.C_3HN_3S_3 + 5H_2O$. Krystalle (K.). — $Ba(C_3H_2N_3S_3)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man behandelt Trithiocyanursäure mit siedender Barytlösung und leitet in die heifse Lösung CO_2. — Grofse Prismen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_3HN_3S_3 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ (KLASON). — Gelbe, glänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem.

Trimethylester $(CH_3.SCN)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylsenföl, bei mehrstündigem Erhitzen von Methylrhodanid (HOFMANN, *B.* 13, 1351) mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2197) auf 180°. Man wäscht das Produkt mit Alkohol und destillirt es dann im Vakuum. — Krystallisirt und sublimirt unter geringer Zersetzung. Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heifsem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Cyanursäure und Methylmerkaptan. Wird von Wasser bei 220° nur spurenweise zersetzt. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Methansulfonsäure oxydirt. Liefert mit starkem alkoholischem Ammoniak bei 100° Dithiomelanurensäure-Dimethyläther und bei 160° Thioammelin-Methyläther. Mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht bei 180° Melamin. Genau ebenso wirken Methylamin und Dimethylamin. Beim Erhitzen mit Aethylalkohol auf 250° wird Cyanursäure-Triäthylester (Schmelzp.: 95°) gebildet.

Triäthylester $(C_2H_5.SCN)_3$. Grofse Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 27°; siedet gröfstentheils unzersetzt bei etwa 350° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). Leicht löslich in Aether, CS_2 und Eisessig.

Triisoamylester $(C_5H_{11}.SCN)_3$. Bleibt bei —18° flüssig (KLASON).

Cyansulfid $C_2N_2S = (CN)_2S$. *Bildung.* Aus Jodcyan und Rhodansilber (LINNEMANN, *A.* 120, 36). $AgSCN + JCN = AgJ + (CN)_2S$. Aus Chlorschwefel Cl_2S und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117). — *Darstellung.* Man übergiefst Rhodansilber mit einer ätherischen Jodcyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit CS_2 aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 60°. Sublimirt schon bei 30—40°. Riecht wie Jodcyan. Leicht löslich in Wasser, Aether und CS_2, erheblich löslich in $CHCl_3$ und Benzol (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 31, 197). Unzersetzt löslich in kocentrirter Schwefelsäure; wird von koncentrirter Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus KJ Jod aus und entwickelt aus KCN Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid. $C_2N_2S + 2KHO = KCNS + KCNO + H_2O$. Zerfällt mit nascirendem Wasserstoff, und ebenso durch H_2S oder K_2S, in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak $C_2N_2S.2NH_3$. *Darstellung.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei 94°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von H_2S nicht verändert. Geht bei längerem Schmelzen in einen gelben Körper über.

Cyanurdisulfid $C_6N_6S_6 = (CN)_3.S_3.S_3(CN)_3$. *Bildung.* Durch Eingiefsen einer verdünnten Jodlösung in eine Lösung von Trithiocyanursäure in kohlensaurem Ammoniak (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Niederschlag, der gefällten Thonerde ähnlich. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Cyanursäure, Schwefel und H_2S.

Oxycyanurdisulfid $C_6H_2N_6S_4O_2 = OH(CN)_3.S_4(CN)_3.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Dithiocyanursäure mit Jod (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 123). — Glänzende, mikroskopische Oktaëder. Sehr unbeständig. Wird durch siedendes Wasser in Cyanursäure, H_2S und Schwefel zerlegt.

Cyantrisulfid $C_2N_2S_3 = (CN)_2S_3$. *Bildung.* Die weifse lösliche Modifikation des Cyantrisulfids entsteht, neben Cyansulfid $(CN)_2S$, beim Uebergiefsen von 2 Thln. Cyansilber mit der Lösung von 1 Thl. Chlorschwefel Cl_2S_2 in 10—12 Thln. CS_2 (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 32, 187). $4CNAg + 2Cl_2S_2 = (CN)_2S + (CN)_2S_3 + 4AgCl$. Man erwärmt das Gemisch schliefslich auf 25—30° und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt weifses Cyantrisulfid, mit $(CN)_2S$ gemengt, aus. Beide Körper konnten bis jetzt nicht getrennt werden. Das weifse Cyantrisulfid ist sehr unbeständig; es geht beim Erwärmen plötzlich in die unlösliche Modifikation über. Es löst sich in CS_2. Wasser und absoluter Alkohol spalten sofort Schwefel ab; die wässerige Lösung hält dann Rhodanwasserstoff.

Erwärmt man das Gemisch von Cyansulfid und Cyantrisulfid, so sublimirt Cyansulfid fort und der Rückstand besteht aus gelbem, in CS_2 unlöslichem Trisulfid. Eine weitere Menge dieses Körpers lässt sich erhalten, wenn man die CS_2-Mutterlaugen von der Darstellung des farblosen Cyantrisulfids verdunstet und den Rückstand mit CS_2 auskocht. — Das gelbe Cyantrisulfid bildet ein pomeranzengelbes Krystallpulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Salzsäure kaum angegriffen. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Siedende Salpetersäure erzeugt allmählich H_2SO_4. Löst sich in warmer, sehr koncentrirter Kalilauge. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalium in K_2S und KSCN. Entwickelt bei mäfsigem Erhitzen CS_2 und Schwefel und hinterläfst Tricyanuramid $[N(CN)_3]_3$.

Pseudoschwefelcyan $C_3N_3HS_3 = SH(CN)_3\langle^{S}_{S}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, *P.* 15, 545). $3CNHS + Cl_2 = C_3N_3HS_3 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man leitet Chlorgas durch wässerige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl. KCNS in 3 Thln. Wasser, giebt 2—2½ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, giefst vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelcyan ist Persulfocyansäure beigemengt, welche sich nur durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, *A.* 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch CS_2; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, *A.* 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in koncentrirter Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol aus (VÖLCKEL, *A*, 89, 126).

Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert bei längerem Kochen mit Kalilauge Rhodankalium. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, *Ж.* 8, 211). Beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr auf 100°, entstehen Schwefelammonium und Thioammelin

$C_3H_5N_5S$; erhitzt man auf 160°, so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P.). Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelcyan Schwefel und CS_2 und hinterlässt Mellon. Beim Behandeln mit PCl_5 treten Cyanurchlorid, PCl_3, $PSCl_3$, HCl und Chlorschwefel auf (PONOMAREW). $C_3N_3HS_3 + 3PCl_5 = C_3N_3Cl_3 + HCl + 2SCl + PSCl_3 + 2PCl_3$. Geht beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat in thiomelanurensaures Kalium über. Wird von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen; mit koncentrirter HCl, im Rohr auf 130—140° erhitzt, zerfällt es in H_2S, Schwefel und Cyanursäure (GLUTZ, *A.* 154, 48). $C_3N_3HS_3 + 3H_2O = C_3N_3H_3O_3 + H_2S + H_2S_2$. Die Lösung des Pseudoschwefelcyans in verdünnter Kalilauge giebt mit Essigsäure und Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag $Cy_3S_3.Pb(OH)$ (?) (VÖLCKEL).

Persulfocyansäure $C_2N_2H_2S_3 = \begin{matrix} CS.NH \\ NH.CS \end{matrix} > S$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von koncentrirten Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, A. 10, 8). $3KSCN + 3HCl = C_2N_2H_2S_3 + HCN + 3KCl$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässerige Lösung von Rhodankalium mit dem sechs- bis achtfachen Volum koncentrirter Salzsäure (VÖLCKEL, *A.* 43, 76), lässt zwei Tage in der Kälte stehen, kocht dann mit Wasser, bis aller Blausäuregeruch verschwunden, und wäscht den Niederschlag mit Wasser. Er wird hierauf in starkem Ammoniak gelöst, die Lösung mit dem 15—20fachen Volum Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit heifser, verdünnter Salzsäure gefällt (GLUTZ, *A.* 154, 40; vgl. HERMES, *Z.* 1866, 417). — Goldglänzende, dünne Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leichter löslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Reagirt sauer. Geht beim Auflösen in kalter Kalilauge in Dithiocyansäure $C_2H_2N_2S_2$ über; beim Kochen mit Kali geht Letztere in Rhodanwasserstoffsäure über. Geht beim Lösen in KCN quantitativ in Rhodankalium über (STEINER, *B.* 15, 1603). $C_2H_2N_2S_3 + 3KCN = 3KCNS + 2HCN$. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure zum Theil in NH_3, H_2S, CO_2 und Schwefel. Wird von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und CS_2 gespalten. $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CS(NH_2)_2 + CS_2$ (GLUTZ). Beim Erhitzen mit Anilin wird Phenylthiobiuret $C_2H_4(C_6H_5)N_3S_2$ gebildet. Aehnlich wirkt p-Toluidin ein. Aber mit Dimethylamin entsteht das rhodanwasserstoffsaure Salz des Tetramethylthioanilins $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Die wässerige Lösung der Persulfocyansäure giebt mit Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn..) gefärbte Niederschläge. — $Pb.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren (VÖLCKEL). — $Ag_2.C_2N_2S_3$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkolischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$ (ATKINSON, *Soc.* 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, *Soc.* 37, 226.

Acetylpersulfocyansäure $C_4H_4N_2S_3O = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (3 Thln.) trocknem Rhodanammonium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf höchstens 80° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 902). Beim Kochen von Persulfocyansäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, *Bl.* 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,08 Thle. und bei 100° 0,41 Thle. Substanz (CL.). Leichter löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem Ammoniak; wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120° entstehen Ammoniumacetat, $(NH_4)_2S$ und Rhodanammonium. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$ gebildet. — $[(C_4H_3N_2S_3O)_2Cu]_2 + CuO$. Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

Chrysean $C_4H_5N_3S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine koncentrirte, wässerige Cyankaliumlösung (WALLACH, *B.* 7, 902). $4KCN + 5H_2S = C_4H_5N_3S_2 + 2K_2S + NH_4.HS$. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Goldglänzende gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in die salz- oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässerige Lösung des Chryseans giebt mit Eisenchlorid, beim Erwärmen, eine schwarze Fällung; mit $AgNO_3$ einen hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Zerfällt, beim Digeriren mit Wasser und HgO, in H_2S und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer löslichen Körper.

Verbindung $C_8H_{18}N_4S_4O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_3 auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 7, 474). — Feine weifse Nadeln.

Verbindung $C_5H_5Cl_6N_3S$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodanammonium werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt,

abgekühlt, mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heifsem Alkohol (von 90%) ausgezogen (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 18, 430). $2C_2Cl_3HO + 2NH_4SCN = C_5H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$. — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure unter Bildung von NH_3 und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisenchlorid. Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

Thionylcyanid $C_2N_2SO = SO(CN)_2$. *Bildung.* Thionylchlorid $SOCl_2$ wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, *A.* 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei 18°. Schmilzt bei 70° und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

Selencyanwasserstoff CNSeH. Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodaniden. Analog den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, *A.* 78, 177). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S darstellen. Sie ist sehr unbeständig und nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese reagirt sehr sauer, löst Eisen und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vakuum nicht koncentriren. Säuren scheiden sofort Selen aus. HCNSe = HCN + Se (Unterschied und Trennung des Selens vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe Färbung, sondern es scheidet sich sofort Selen aus. Jod scheidet aus einer Lösung von CNSeK die Verbindung $C_3N_3Se_4K$ ab.

Salze: CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 295. — NH_4.SeCN *Darstellung.* Aus KSeCN und $(NH_4)_2SO_4$, in Gegenwart von Alkohol (CAMERON, DAVY). — KSeCN. *Darstellung.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelöst, ein Gehalt an KCNO durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. Leitet man langsam Chlor in eine wässerige, ziemlich koncentrirte Lösung von KCNSe, so scheidet sich zunächst ein sehr unbeständiger, rother Körper ab, der aus wasserhaltigem Aether in rothen Krystallen, mit blauem Flächenschiller anschiefst. Durch mehr Chlor geht der (chlorfreie) rothe Körper in ein gelbes Krystallpulver über (KYPKE, NEGER, *A.* 115, 207). — KSeCN + $HgCl_2$. Weifser Niederschlag. — KSeCN + $HgBr_2$. Lange, flache, glänzende, prismatische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — KSeCN + HgJ_2. Dünne Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — KSeCN + $Hg_2(SCN)_2$. Lange Prismen. — $Hg_2(SeCN)_2$. Olivengrüner Niederschlag, erhalten aus KSeCN und $Hg_2(NO_3)_2$ (CAMERON, DAVY). — $Hg(SeCN)_2$. Wird durch Versetzen von Quecksilberacetat mit KSeCN als verfilzte Masse erhalten, die sich sehr schwer in kaltem Wasser löst, aber leicht in KCN, KSCN und KSeCN. — $Hg(SeCN)_2$ + KSeCN. Lange, prismatische, sechsseitige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — $Hg(SeCN)_2 + HgCl_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen von KSeCN mit überschüssigem Sublimat (CROOKES, *A.* 78, 182). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Pb(SeCN)_2$. Citronengelbe Nadeln, löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES). — 2KSeCN + $Pt(SeCN)_4$. *Darstellung.* Aus KCNSe und Platinchlorid (CLARKE, *B.* 11, 1325). Fast schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte fast granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei 10,2°. Löslich in Alkohol. — AgSeCN. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in NH_3 und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). — KSeCN + AuSeCN (?). *Bildung.* Aus $AuCl_3$ und KSeCN (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

Selencyanallyl $C_4H_5NSe = C_3H_5$.SeCN (?). *Bildung.* Aus Allyljodid und KSeCN (SCHIELLERUP, *A.* 109, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

Selencyanmethylen $C_3H_2N_2Se_2 = CH_2(SeCN)_2$. *Darstellung.* Aus CH_2J_2 und alkoholischem Selencyankalium (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst gelb, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure [$CH_2(SeO_3H)_2$?] übergeführt, die ein schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

Selencyanäthylen $C_4H_4N_2Se = C_2H_4(SeCN)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und alkoholischem KSeCN (PROSKAUER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in starker Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure $C_2H_4(SeO_3H)_2$ über.

Selencyan $(CNSe)_2$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von AgCN in eine Lösung Selenbromür in CS_2 (SCHNEIDER, *Z.* 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft roth und entwickelt Blausäure.

Verbindung $C_3N_3Se_4.K + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Jodlösung (93 Thle. Jod, 100 Thle. H_2O, 120 Thle. KJ) in eine zehnprocentige, wässerige Lösung von Selencyankalium (VERNEUIL, *Bl.* 41, 18). — Rubinrothe, glänzende Krystalle. Sehr unbeständig; wird durch Wasser sofort in Selen und K.SeCN zerlegt. Zerfällt bei 120° in KSeCN, Selen und Cyan. Unlöslich in CS_2, $CHCl_3$ und Aether. Wird durch Alkohol in Selen und die Verbindung $C_3N_3Se_3.K$ zerlegt.

Perselenocyankalium $C_3N_3Se_3.K$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen der Verbindung $C_3N_3Se_4.K$ mit absolutem Alkohol scheidet sich Selen aus, während $C_3N_3Se_3.K$ in Lösung geht und durch Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten werden kann (VERNEUIL). — Grofse, braune Krystalle. Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser sofort zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Selen und KSeCN.

3. Carbamid (Harnstoff) $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$. *Vorkommen.* Im Harn aller Säugethiere, besonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2—3% Harnstoff; die in 24 Stunden im Harn aussgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. Im Harn der pflanzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist etwas Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermäuse Harnstoff; in den eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermäuse fand POPP (*A.* 151, 351) 77,8% Harnstoff und nur $1^1/_4$% Harnsäure. Harnstoff findet sich in sämmtlichen Organen der Plagiostomen (STÄDELER, *J.* 1858, 550; 1859, 611); im Blute des Menschen und der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere (Gehalt des Blutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WÜRTZ, *J.* 1859, 612; POISEUILLE, GOBLEY, *J.* 1859, 612); in der Glasfeuchtigkeit des Auges (MILLON, *A.* 66, 128; WÖHLER, *A.* 66, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *A.* 58, 98); im Schweifse; im Speichel (RABUTEAU, *J.* 1873, 877). In der Kuhmilch (BOUCHARDAT, QUEVENNE); aus acht Liter Molken erhielt LEFORT (*Z.* 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL, (*J.* 1867, 932) 0,07 g Harnstoff aus 1 Liter Milch. Gehalt verschiedener Organe u. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994—995.

Bildung. Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er, wie überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von NH_3 auf Chlorkohlenoxyd (Chlorid der Kohlensäure) (NATANSON, *A.* 98, 289; BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58); beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Ammoniak auf 180° (NATANSON). Beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak im Rohr auf 130—140° (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen, wässerigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem Wechsel des Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). Beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und CO_2 durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr, offenbar in Folge von zunächst gebildeter Cyansäure (DEXTER, *Am.* 4, 35). $NH_3 + CO_2 = CNOH + H_2O$ und $CNOH + NH_3 = CO(NH_2)_2$. Leitet man CO_2 und NH_3 über erhitzte Soda oder Potasche, so entstehen, in der That, cyansaure Alkalien. (Etwas Alkalicyanat entsteht übrigens auch beim Ueberleiten blos von NH_3 über Soda) (DEXTER). Aus carbaminthiosaurem Ammoniak [$NH_2.CO.S.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S$] durch Erhitzen oder durch Schütteln mit $PbCO_3$ und Wasser. Cyansaures Ammoniak wandelt sich, beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung, in Harnstoff um (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 12, 266 [1828]). Beim Behandeln von Cyankalium mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (BAUDRIMONT, *J.* 1880, 393). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer Harnstoff aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230). $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$. Auch durch Behandeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Behandeln von, mit viel NH_3 versetztem, Knallkupfer mit Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2). $C(NO_2)Cu.CN + H_2S = CH_2(NO_2).CN + CuS$ und $CH_2(NO_2)CN + 2NH_3 + H_2S = CO(NH_2)_2 + NH_4.CNS + H_2O$. Beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd (WILLIAMSON, *Grh.* 1, 404). $C_2O_2(NH_2)_2 + HgO = CO(NH_2)_2 + CO_2 + Hg$. Beim Ueberleiten eines Ammoniak- und Benzoldämpfe (oder Acetylen) haltigen Luftstromes über hellroth glühenden Platindraht entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat, $NH_4.NO_3$ und Ammoniumcyanat, das sofort in Harnstoff übergeht (HERROUN, *Soc.* 39, 471). Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlungs- und Oxydationsprodukt der Harnsäure. Guanin giebt beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 159). Guanidin zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in NH_3 und Harnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1376). $CH_5N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3$. Auch beim Kochen von Kreatin (s. d.) mit Baryt entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *Darstellung.* 1. Aus Harn. Der Harn wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch $KMnO_4$ und zerlegt den beim Erkalten auskrystallisirenden salpetersauren Harnstoff mit $BaCO_3$. Man

verdampft das Gemisch zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff, durch starken Alkohol, aus. Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man ihn zur Darstellung von Salpeteräther benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und Salpetersäure destillirt (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harnstoff mit $^1/_2$ Thl. H_2O und $^1/_{10}$ Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchlorat ein (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (DE LUNA, *J.* 1860, 580). — Nach BERZELIUS (*P.* 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den auskrystallisirten oxalsauren Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch $CaCO_3$. — 2. Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Nach WILLIAMS (*Z.* 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat an. — 3. Aus Kohlensäureester. Man leitet einen raschen Strom von trocknem Ammoniakgas in auf 100° erhitztes Diphenylcarbonat ein und giefst die erhaltene Schmelze in heifses Wasser. Nach dem Erkalten hebt man die wässerige Lösung vom Phenol ab und verdunstet sie. Der auskrystallisirte Harnstoff wird mit Alkohol gewaschen (HENTSCHEL, *B.* 17, 1287). — 4. Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man, in der Kälte, koncentrirtes wässeriges Ammoniak mit COS und schüttelt die Lösung mit, in Wasser vertheiltem, Bleiweifs. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff (SCHMIDT, *B.* 10, 193). $COS + 2NH_3 = NH_2.COS.NH_4 = NH_2.CO.NH_2 + H_2S$.

Lange, quadratische Säulen; tetragonale Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Spec. Gew. = 1,30 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,323 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Schmelzp.: 132° (LIUBAWIN, *B.* 3, 305). Verbrennungswärme für 1 g = 2,465 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 284). Lösungswärme für 1 g = 61,318 Cal. (RUBNER, *J.* 1884, 59). Sehr leicht löslich in Wasser, erheblich weniger in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Unlöslich in $CHCl_3$ (SCHRÖDER, *Fr.* 22, 138). Zerfällt beim Erhitzen wesentlich in NH_3 und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$. Aehnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Harnstoff, bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid, NH_3 und Melanurensäure gebildet werden (WELTZIEN, *A.* 107, 219). Geht beim Erwärmen mit Natrium in Cyanamid über. Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet, erzeugt Cyanursäure, NH_3, NH_4Cl und Stickstoff (WÜRTZ, *A.* 64, 307). Natriumhypochlorit (oder Hypobromit) oder salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in CO_2, Stickstoff und Wasser. $CO(NH_2)_2 + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$; — $CO(NH_2)_2 + 2NHO_2 = CO_2 + N_4 + 3H_2O$. Harnstoffnitrat wird von höchst koncentrirter Salpetersäure nach folgender Gleichung zersetzt: $CO(NH_2)_2.HNO_3 + HNO_3 = CO_2 + N_2O + NH_4.NO_3 + H_2O$ (FRANCHIMONT, *R.* 2, 96; 3, 219). Harnstoff entwickelt mit Kali, in der Kälte, kein Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in CO_2 und NH_3. Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen, im zugeschmolzenen Rohr, werden Carbaminsäureester gebildet. Harnstoff zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol und CS_2 auf 100° in CO_2 und Rhodanammonium (FLEURY, *A.* 123, 144). $2CO(NH_2)_2 + CS_2 = CO_2 + 2NH_4.SCN$. Schwefelkohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (LADENBURG, *B.* 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Produkte (COS und $NH_4.SCN$) (LADENBURG, *B.* 2, 271). Chlorthioameisensäure-Isoamylester $ClCO.SC_5H_{11}$ erzeugt mit Harnstoff Thioallophansäure-Isoamylester. Beim Kochen von Harnstoff mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetamid und Diacetamid (HOFMANN, *B.* 14, 2733). Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnstoff ein; angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt zwei Volume CO_2 auf je ein Volum Stickstoff (BÉCHAMP, *J.* 1856, 696). Eine angesäuerte $^1/_{100}$ Normalchamäleonlösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, *B.* 12, 1915; vgl. LANGBEIN, *J.* 1868, 294). Liefert mit Zinkäthyl die Verbindung $N_2(CO)H_2.Zn$, welche mit Wasser Harnstoff regenerirt (GAL, *Bl.* 39, 648).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. Gegen Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amidgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden verbindet sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung. Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidosäuren entstehen, unter Entwickelung von NH_3, sogenannten Uramidosäuren.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, *Fr.* 1, 242.

Nachweis von Harnstoff. Die koncentrirte wässerige Harnstofflösung giebt mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. Mit Oxalsäure ist die Fällung eine vollständige, wenn man den Harnstoff in Fuselöl löst und mit einer Lösung von Oxalsäure in Fuselöl (oder Aether) fällt (BRÜCKE, *M.* 3, 195). — Uebergiefst man ein Harnstoffkryställchen mit einem Tropfen fast koncentrirter, wässeriger Furfurollösung und fügt sogleich einen Trofen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* 10, 774). — Nachweis unter dem Mikroskop (Unterscheidung von $NH_4.NO_3$): SCHRÖDER, *Fr.* 22, 138.

Quantitative Bestimmung des Harnstoffes. 1. Nach BUNSEN (*A.* 65, 875). Man erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220—240° und wägt das gebildete Baryumcarbonat. — Soll diese Methode auf Harn angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allantoïn, Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp. $BaCO_3$ liefern. Es genügt daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete Ammoniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol. CO_2 2 Mol. NH_3 erhalten werden, entspricht das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. — Man vermischt gleiche Volume Harn und alkalischer Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässerige Chlorbaryumlösung mit 15—20 ccm 30 procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titrirt 15 ccm des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normalsäurelösung, während andere 15 ccm sofort in ein Rohr eingeschlossen und vier Stunden lang auf 220—230° erhitzt werden. Dann wird das gebildete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titrirt (der Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in Lösung befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryumsulfat zurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Barytniederschlages ist dann noch auf Oxalsäure zu prüfen (E. SALKOWSKI, *B.* 9, 719). Bemerkungen zu der Methode von BUNSEN: SCHULTZEN, NENCKI, *Fr.* 11, 326; TRESKIN, *Fr.* 11, 327.

2. Gasometrisch. Man übergiefst den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH gelöst in 250 ccm Wasser und dazu 25 g Brom) (KNOP, *Fr.* 9, 226) und fängt den entwickelten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, *J. pr.* [2] 3, 1; EYKMAN, *R.* 3, 125. — Fehlerquellen: SCHLEICH, *J. pr.* [2] 10, 263). (Im Harn entwickeln auch andere Bestandtheile mit NaBrO Stickstoff. Harnsäure entwickelt 47,8%, Kreatinin 37,4% des Gesammtstickstoffes: FALCK, *Fr.* 21, 300). Trotzdem ergiebt dies Verfahren mit NaBrO bei Harnstoffbestimmungen im Harn stets ein zu kleines Resultat, gegenüber den Bestimmungen mit HgO. Genaue Resultate erhält man nur bei Anwendung reinen Harnstoffes. Durch Zusatz von Glykose und besonders von Acetessigsäureäthylester (JACOBI) kann das Deficit im Harn verkleinert werden. Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt sich der Harngehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v.b - b_1}{760\,(1 + \alpha.t)} \cdot \frac{1}{354{,}3},$$

wo v = das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur t^0 und dem Barometerstand b bedeutet; b_1 = Tension des Wasserdampfes; α = der Ausdehnungskoëfficient 0,00366. Enthält der Harn mehr als 1% Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wird, so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (HÜFNER, *H.* 1, 350; JACOBI, *Fr.* 24, 307; vgl. FALCK, *J. Th.* 1881, 100; QUINQUAUD, *Fr.* 21, 605; ARNOLD, *Fr.* 21, 606). — Nach DUGGAN (*Am.* 4, 47) übergiefst man die Harnstofflösung mit Natronlauge (1 Thl. NaOH, 5 Thle. H_2O) und stellt ein Röhrchen mit Brom (1 ccm auf 20 ccm Natronlauge) hinein. Durch Umschütteln giefst man das Brom in die Natronlauge. Auf diese Weise werden etwa 99,4% des Harnstoffes zersetzt, während das KNOP'sche Verfahren nur 92% liefert. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffes mit 2,143 multiplicirt, giebt die Menge des Harnstoffes. Nach FENTON (*B.* 11, 1263) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als mit Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern Alkalicarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat: $2CO(NH_2)_2 + 3NaClO + 2NaOH = N_2 + 2NaCNO + 3NaCl + 5H_2O$. HAMBURGER (*R.* 2, 188) erhält völlig übereinstimmende Resultate durch Versetzen der Harnstofflösung mit überschüssigem Natriumhypobromit (80 g NaOH gelöst in 1 l Wasser, dazu 20 ccm Brom). Der Ueberschuss an Hypobromit wird durch überschüssige Arsenigsäurelösung (19,8 g As_2O_3 und 10,6 g Na_2CO_3 im Liter) entfernt und die überschüssige arsenige Säure durch Jodlösung (12,7 g Jod, gelöst in KJ, im Liter)

gemessen. Man ermittelt zunächst das Verhältniss der Hypobromitlösung zur arsenigen Säure und stellt dann den Titer durch Anwendung einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalt fest.

3. Nach LIEBIG (*A.* 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch verdünnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf 1 Mol. Harnstoff zwei Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu bestimmen, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Sodalösung. So lange noch Harnstoff in Lösung ist, bildet sich ein weifser Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, so erzeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch genügen zum Ausfällen von 1 Thl. Harnstoff 7,2 Thle. HgO; die Endreaktion (gelber Niederschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thl. Harnstoff 7,72 Thle. HgO verbraucht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilber oder von 77,2 g HgO in Salpetersäure, verdünnt auf 1 l. Oder man wägt 96,855 g Sublimat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem Waschen, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt. Jeder Cubikcentimeter der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phosphorsäure stets im Harn vorkommt und dieselbe mit Quecksilbernitrat ebenfalls eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harn werden mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtes Aetzbarytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trockenes Filter filtrirt und vom Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein gröfseres Volumen Barytlösung zugesetzt werden.) Enthält der Harn mehr als 2% Harnstoff, so ergiebt die Titrirung ein zu geringes Resultat, und muss daher der Harn zuvor entsprechend verdünnt werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten.) Enthält der Harn weniger als 2% Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat. Man zieht dann von der Summe der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 0,1 ccm für je 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: 15 ccm Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, demnach korrigirter Quecksilberverbrauch = 25,0—0,1 = 24,9 ccm). Nach PFLÜGER (*Fr.* 19, 378) ist diese Korrektion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren ermittelt, das aber, nach HAMBURGER (*R.* 2, 181), zu ungenauen Resultaten führt, vgl. auch: PFEIFFER, *Fr.* 24, 475. Korrektion veranlasst durch den Gehalt der Lösung an Harnstoff: LUZZATTO, *G.* 14, 251. — Enthält der Harn Kochsalz (1—1½%), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat um in Salpeter und Sublimat; Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht. Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. Zu diesem Zweck ermittelt man den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g $AgNO_3$ im Liter), setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit HNO_3 angesäuerten Harn die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnstoff mit Quecksilberlösung. Oder man verfährt nach der Vorschrift von RAUTENBERG (*A.* 133, 55). — Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essigsäure angesäuerten Harns. Kommt im Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungsprodukt des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alles NH_3 entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: NEUBAUER und VOGEL, Anleitung zur Analyse des Harns.

Die Harnstoffbestimmung (im Harn) nach LIEBIG, giebt nur angenäherte Resultate (BRAUN, *Fr.* 24, 297; BOHLAND, *Fr.* 24, 298). Genauer ist es, den Gesammtstickstoff des Harns als NH_3 zu bestimmen (BOHLAND).

Verbindungen des Harnstoffes mit Mineralsäuren. $2CH_4N_2O.HCl$. Zerfliefsliche Blätter (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). — $CH_4N_2O.HCl$. Sehr zerfliefsliche, blätterige Massen. Zerfällt beim Lösen in Wasser in HCl und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25, 506). Zerfällt beim Erhitzen in Salmiak und Cyanursäure. — $CH_4N_2O.NHO_3$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in koncentrirter Salpetersäure. Entwickelt bei 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxydul und hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem, salpetersaurem Harnstoff. $4(CH_4N_2O.NHO_3) = 2CO_2 + N_2O + 2CH_4N_2O + 3NH_4.NO_3$ (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht wenig Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). — $CH_4N_2O.H_3PO_4$. Rhombische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt, beim Erhitzen, CO_2 und NH_3 und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von $MgSO_4$ und $AgNO_3$, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). — $3CH_4N_2O.2H_3PO_4$. Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die einfachsaure Verbindung. Die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen Cyanursäure ab (BIRNBAUM, SCHMELTZER).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWETZ, *J.* 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 656. — Trichloressigsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$. Tafeln (aus absolutem Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von 15° und in 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei 16° (BERZELIUS). Entwickelt beim Erhitzen CO, CO_2, NH_3 und hinterlässt Cyanursäure. $CH_4N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heifsem. — Bernsteinsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_6O_4$. Monokline Säulen (L.). Schmelzp.: 145° (H.). — Fumarsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Prismen (L.). — Maleïnsaurer Harnstoff: a. $2CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Monokline Säulen (L.). — b. $CH_4N_2O.C_4H_4O_4$. Kurze, dicke, monokline Säulen (L.). — Aepfelsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_4H_6O_5$. Sechsseitige, monokline Tafeln (L.). Weinsaurer Harnstoff a. $2CH_4N_2O.C_4H_6O_6$. Sechsseitige, rhombische Prismen (L.). — b. $CH_4N_2O.2C_4H_6O_6$ (H.). — Citronensaurer Harnstoff a. $CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Krystalle (H.). — b. $2CH_4N_2O.C_6H_8O_7$. Sechsseitige, trikline Säulen (L.). — Cyanursaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_3N_3H_3O_3$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWEISS, *P.* 19, 11; WIEDEMANN, *A.* 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Harnstoff (WELTZIEN, *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln. Entwickelt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 160° zwei Atome Stickstoff als NH_3 (HERZIG, *M.* 2, 412). — Harnstoff verbindet sich mit Pikrinsäure (s. d.).

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNER, *A.* 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. — $NH_4Cl.CH_4N_2O$. Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfliefslich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — $2(NH_4Cl.CH_4N_2O) + CH_4N_2O.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit oder in Bleichkalklösung (BECKMANN, *A.* 91, 367). — Grofse Blätter. Löslich in Aetheralkohol. — $NaCl.CH_4N_2O + H_2O$. Schiefe, rhombische Säulen. Zerfliefslich. Schmelzp.: 60—70°. Durch absoluten Alkohol wird der Verbindung Harnstoff entzogen (W.). — $NaNO_3.CH_4N_2O + H_2O$. Lange Prismen (W.). — $Mg(NO_3)_2.4CH_4N_2O$ (W.). — $Ca(NO_3)_2.6CH_4N_2O$ (W.). — $ZnCl_2.2CH_4N_2O$. Sehr zerfliefsliche Krystalle (N., K.). — $CdCl_2.CH_4N_2O$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (N., K.). — $HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von HgO in eine heifse Harnstofflösung (DESSAIGNES, *A.* 82, 232). — Pulver oder Krusten (LIEBIG, *A.* 85, 289).

$3HgO.2CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von $HgCl_2$ mit einer Lösung von Harnstoff und Kali (LIEBIG). — Der dicke, weifse, gelatinöse Niederschlag wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen röthlichgelb wird. — $2HgO.CH_4N_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von $Hg(NO_3)_2$ mit einer alkalischen Harnstofflösung. Der etwas gelatinöse weifse Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver (LIEBIG). — $HgCl_2.CH_4N_2O$. Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser: wird durch siedendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Giebt mit überschüssiger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.HgO$. *Darstellung.* Beim Eingiefsen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine, mit etwas HNO_3 versetzte, mäfsig verdünnte Lösung von $Hg(NO_3)_2$ (LIEBIG). — Krystallinische Krusten. Wird durch kochendes Wasser zersetzt. — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.2HgO$. *Darstellung.* Versetzt man eine Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und lässt den Brei bei 40—50° stehen, so verwandelt sich der Niederschlg in sechsseitige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit den anderen Quecksilberverbindungen. — $Hg(NO_3)_2.(CH_4N_2O)_2.3HgO$. *Bildung.* Durch Fällen sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf der Bildung dieses Niederschlages beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung. Harnstoff-Chromoxyd (W. SELL, *J.* 1882, 381). Harnstoff und Chromchlorid verbinden sich, unter Erwärmen, beim Zusammenreiben. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um, so erhält man das Chromat $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$ in glänzenden, öligen, grünen Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. Die freie Base reagirt stark alkalisch und wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen mit Wasser in Harnstoff und $Cr(OH)_3$ zerfällt. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2Cl_6 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Chromat mit $PbCl_2$. — Leicht löslich in heifsem Wasser. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(PtCl_6)_3 + 2H_2O$. Lange, grüne, seideglänzende Nadeln. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(NO_3)_6$. Lange, dunkelgrüne Prismen. — $(CH_4N_2O)_{12}.Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O$. Kurze, dunkelgrüne Prismen. — $CuCl_2.2CH_4N_2O$. Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser unter Abscheidung eines weifslichen Pulvers (N., K.). — $CH_2N_2O.Ag_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von frischgefälltem

Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, *A.* 85, 293); durch Fällen einer Lösung von Harnstoff und $AgNO_3$ mit Natron (MULDER, *B.* 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederschlag wird beim Stehen konsistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in NH_3. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Harnstoff und Silberoxyd. — $AgNO_3.CH_4N_2O$. Grofse, schiefrhombische Säulen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Bildung von Silbercyanat (W.). — $CH_4N_2O.HCl.AuCl_3 + H_2O$. Orangerothe Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $2CH_4N_2O + HCl.AuCl_3$. Gelbe, feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEINTZ, *A.* 202, 264). — $PdCl_2.2CH_4N_2O$. *Bildung.* Beim Fällen von Harnstoff mit säurefreiem Palladiumchlorür (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in koncentrirter Harnstofflösung (Trennung des Palladiums vom Platin). — $(CH_4N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Zerfliefsliche, gelbe Tafeln. Aeufserst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether (HEINTZ, *A.* 198, 91).

Harnstoff und **Aethylcarbimid** $C_7H_{14}N_4O_3 = 2C_2H_5.NCO + CH_4N_2O$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Harnstoff bei 100° (HOFMANN, *J.* 1861, 509). — Seideglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3, CO_2 und Aethylamin.

Vielleicht gehört hierher auch der **Körper** $C_{13}H_{25}N_5O_4$, den GAUTIER (*J.* 1868, 647) bei der Oxydation von Isopropionitril $C_2H_5.NC$ mit Silberoxyd erhielt. Derselbe ist krystallinisch, siedet über 200° und löst sich in Wasser und Alkohol.

Hydroxylharnstoff $CH_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH.OH$. *Bildung.* Aus Cyansäure und Hydroxylamin (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 242). $NH_3O + CNHO = CH_4N_2O_2$. — *Darstellung.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2—3 Vol. absoluten Alkohols, kühlt auf −10° bis −15° ab, setzt allmählich eine koncentrirte wässerige Lösung von Kaliumcyanat hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurch eine wässerige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man filtrirt, verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkohol um.

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in CO_2, NH_3 und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt, bei Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Scheidet aus FEHLING'scher Lösung Cu_2O ab. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen, oder auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt.

Verbindungen mit Basen: HODGES, *A.* 182, 214. — $K.CH_3N_2O_2 + CH_4N_2O_2$. *Bildung.* Durch Fällen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. — $2(C_2H_3O_2Pb.CH_3N_2O_2) + CH_4N_2O_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker. — Kleine Krystalle. — $4(Cu.CH_2N_2O_2) + C_2H_4O_2$. Dunkelolivengrüner Niederschlag.

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte statt, so wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher Harnstoff, Hydroxylbiuret und ein Salz $K.C_4H_9N_6O_6$ (DRESLER, STEIN, *A.* 150, 248).

Hydroxylbiuret $C_2H_5N_3O_3 = NH_3O + 2CNHO$. *Darstellung.* Nicht sehr koncentrirte Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermischt, mit Alkohol gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade koncentrirt. Durch Aether wird aus dem Rückstand eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt den Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure.

Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kochendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Silberlösung, beim Erwärmen, einen weifsen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung. Giebt mit CuO ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure, schon in der Kälte, in Hydroxylharnstoff, CO_2 und Ammoniak. $C_2H_5N_3O_3 = CH_4N_2O + CNOH$. Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

Salz: $K.C_4H_9N_6O_6$. Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten, als das alkoholische Filtrat vom Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt wurde, sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte (DRESLER, STEIN). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90°). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung.

Substituirte Harnstoffe. 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen. Die alkylirten Harnstoffe entstehen: a. durch Umwandlung der cyansauren Salze' der

Alkoholbasen in der Wärme. $CNHO.(NH_2)C_2H_5 = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. (Bei den Darstellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base). — b. Durch direkte Vereinigung von Alkylcarbimiden CO.NR mit Ammoniak oder Alkoholbasen. $CO.NC_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(C_2H_5).CO.NH(CH_3)$. Beide Reaktionen gelingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — c. Bei der Einwirkung von Wasser auf Alkylcarbimide. $2CO.NC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5$ und $C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5 = CO(NH.C_2H_5)_2$. Manche Alkylcarbimide liefern sogar bei der Einwirkung von Kali substituirte Harnstoffe, anstatt dadurch in CO_2 und eine Alkoholbase zu zerfallen. — d. Bei der Einwirkung von $CO.Cl_2$ auf Imidbasen. $2NH(CH_3)_2 + CO.Cl_2 = CO[N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. — Die substituirten Harnstoffe mit einem aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhitzen von Harnstoffen mit aromatischen Basen: $2C_6H_5.NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3$. Sogar Amidosäuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3$. — Die alkylirten Harnstoffe sind, mit Ausnahme der tetrasubstituirten Derivate $CO(NR_2)_2$, fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylirten Harnstoffe $[N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5 \ldots]$ verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von NH_3, Cyanursäure u. s. w. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in CO_2 und NH_3, resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form $CO(NH.R)_2$ geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate NHR.CO.N(NO)R. — Primäre und sekundäre Harnstoffe ($CO.N_2H_3R$ und $CO.N_2H_2R_2$) verbinden sich mit Säuren (HNO_3), die tertiären $CO.N_2HR_3$ und quaternären $CO.N_2R_4$ nicht. — Alkylirte Harnstoffe: WÜRTZ, *Répert. chimie pure* [1862] 4, 199.

Methylharnstoff $C_2H_6N_2O = NH_2.CO.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus NH_3 und Methylcarbimid (WÜRTZ). Kaffeïn zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$, in Methylharnstoff und Dimethylalloxan (E. FISCHER, *A.* 215, 257). Entsteht, neben Methyloxaminsäure, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit rothem Blutlaugensalz und Alkali. Ebenso entstehen aus Theobromin: Methylharnstoff und Methylalloxan. Beim Behandeln von Kaffolin mit HJ; beim Erwärmen von Kaffursäure mit Bleiessiglösung (E. FISCHER). — *Darstellung.* Man erhitzt Methylacetylharnstoff mit koncentrirter Salpetersäure zum Sieden (HOFMANN, *B.* 14, 2734). — Prismen. Schmelzp.: 102° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von CO_2, N_2O, NH_3, $NH_2.CH_3$ und Methylnitrat (FRANCHIMONT, *R.* 3, 220). — $C_2H_6N_2O.NHO_3$. Krystalle (F.). Schmelzp.: 126—128° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 220). — Das Oxalat ist ein krystallinischer Niederschlag.

Dimethylharnstoffe $C_3H_8N_2O$. 1. Symmetrischer $CO(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylamin und $CH_3.NCO$ oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Methylcarbimid (WÜRTZ). — Schmelzp.: 99,5—102,5°; Siedep.: 268—273° (kor.). Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von CO_2, N_2O und $NH_2.CH_3$ (FRANCHIMONT, *R.* 3, 222). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Zerfliefsliche Krystalle.

2. Unsymmetrischer $NH_2.CO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Kaliumcyanat und Dimethylaminsulfat (FRANCHIMONT, *R.* 2, 129; 3, 222). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 180°. Schmeckt sehr süfs. Wenig löslich in kaltem Alkohol; sehr wenig in Aether. Liefert mit koncentrirter HNO_3: Nitromethylamin und CO_2. — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 101° (FR.).

Trimethylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Methylcarbimid und Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 226). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 232,5° (kor.) bei 764,5 mm. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure: CO_2, $NH_2(CH_3)$ und Nitrodimethylamin.

Tetramethylharnstoff $C_5H_{12}N_2O = CO[N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 177,5° (i. D.) bei 766 mm; spec. Gew. = 0,972 bei 15° (FRANCHIMONT, *R.* 3, 229). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit höchst koncentrirter HNO_3: CO_2, Dimethylamin und Nitrodimethylamin.

Aethylharnstoff $C_3H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und NH_3, oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (WÜRTZ; LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 11). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Zerfliefslich. Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol, $CHCl_3$, siedendem Benzol und CS_2. Unlöslich in absolutem Aether (L.). Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und wenig Aethylamin und hinterlässt einen Rückstand von Cyanursäure-Diäthylester. Zerfällt mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit in Alkohol, Stickstoff und CO_2. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung von Aethylharnstoff mit $AgNO_3$ hinterbleibt Silber-

cyanat (L.). — $(C_3H_7N_2O)_2Hg$. Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (L.). — $2C_3H_8N_2O.HCl$ (L.). — $C_3H_8N_2O.HNO_3$. Wird nur aus sehr koncentrirten Lösungen von Aethylharnstoff durch HNO_3 gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). — $2C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4$. Tafeln.

Aethylsemicarbazid $C_3H_9N_3O = NH_2.CO.N_2H_2(C_2H_5)$. *Darstellung.* Man erhitzt koncentrirte wässerige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin $N_2H_3(C_2H_5).HCl$ zum Kochen, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit $CHCl_3$ aus (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 105—106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in koncentrirten Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt HgO und FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme.

Diäthylharnstoff $C_5H_{12}N_2O$. 1. Symmetrischer $CO(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Wasser oder aus Aethylamin und Aethylcarbimid (WÜRTZ). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Aethylcarbimid (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 105). $C_8H_{17}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + C_5H_{12}N_2O$. — Prismen. Schmelzp.: 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5—110° (ZOTTA, *A.* 179, 102). Siedep.: 263° (kor.) (W.). Spec. Gew. = 1,0415 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Absorbirt Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsaures Aethylcarbimid zerfällt (L., H.). — $C_5H_{12}N_2O.HNO_3$. Sehr zerfließliche Prismen.

Nitrosodiäthylharnstoff $C_5H_{11}N_3O_2 = NH(C_2H_5).CO.N(NO)C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZOTTA, *A.* 179, 192). — *Darstellung.* Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g H_2SO_4, kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge $NaNO_2$ hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothgelbes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Tafeln. Schmelzp.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Aethylcarbimid, Stickstoff und Aethylen. $C_5H_{11}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + N_2 + C_2H_4 + H_2O$. Kalilauge wirkt heftig ein. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

s-**Diäthylsemicarbazid** $C_5H_{13}N_3O = NH(C_2H_5).CO.N(NH_2)C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, *A.* 199, 284). — Krystallisirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, glatt in CO_2, Aethylamin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$. — Einsäurige Base. — $C_5H_{13}N_3O.HCl$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

2. Unsymmetrischer Diäthylharnstoff $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, *A.* 119, 360). — Krystalle. Schmelzp.: 70° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 122). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Während der symmetrische Diäthylharnstoff beim Behandeln mit Alkalien in CO_2 und Aethylamin zerfällt, wird der unsymmetrische Harnstoff dadurch in CO_2, NH_3 und Diäthylamin gespalten.

a-**Diäthylsemicarbazid** $C_5H_{13}N_3O = NH_2.CO.NH.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylhydrazin $(C_2H_5)_2N.NH_2$ und Cyansäure (E. FISCHER, *A.* 199, 312). — *Darstellung.* Rohes Diäthylhydrazin wird mit HCl neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanat zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Aetzkali. — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Aether und in koncentrirten Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam FEHLING'sche Lösung. Einsäurige Base. — $(C_5H_{13}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Nitrosodiäthylsemicarbazid $C_5H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäure (von 20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (FISCHER). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung in CO_2, NH_3, Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

Triäthylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und Cyansäuredampf (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 63° (H.); Siedep.: 223° (kor.) (H.), 235° (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid.

Teträthylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = CO[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroïn (MICHLER, *B.* 8, 1664). Aus Chloroformdiäthylamid $Cl.CO.N(C_2H_5)_2$ und Diäthylamin (WALLACH, *A.* 214, 275). Entsteht nicht aus Kaliumcyanat und Teträthyliumsulfat $[N(C_2H_5)_4]_2SO_4$ (BRÜNING, *A.* 104, 201); kann auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Aethylcarbimid gebildet werden (HOFMANN, *J.* 1862, 335). — Flüssig. Siedep.: 205° (M.); 210—215° (W.). Riecht pfefferminzartig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

Methyläthylharnstoff $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Methylamin und Aethylcarbimid (WÜRZT). — Schmelzp.: 52—53°, Siedep.: 266—268°. Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf 200° entsteht ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfliefsliche, lange Nadeln bildet, bei 105° schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch Erhitzen von Methylcarbaminsäureester $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ mit (in Holzgeist gelöstem) Aethylamin entsteht ein schwieriger krystallinischer Methyläthylharnstoff, der bei 75° schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei 92—112° (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 359).

Dibrompropylharnstoff $C_4H_8Br_2N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, wässerige Lösung von Allylharnstoff (ANDREASCH, *M.* 5, 38). Die ausgeschiedene Verbindung wird abgesogen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. — Dünne Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, leicht in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt. Setzt sich beim Kochen mit Wasser um in Brompropylenharnstoff-Hydrobromid $CO(NH)_2.C_3H_5Br + HBr$.

Diisopropylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = CO(NH.C_3H_7)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (HOFMANN, *B.* 15, 756). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Isobutylpseudobutylharnstoff $C_9H_{20}N_2O = C(CH_3)_3.NH.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Pseudobutylcarbimid $CO.N.C(CH_3)_3$ und Isobutylamin (BRAUNER, *B.* 12, 1875). — Schmelzp.: 163°.

Dipseudobutylharnstoff $CO.NH[C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Wasser, Kali oder Pseudobutylamin auf Pseudobutylcarbimid (BRAUNER, *B.* 12, 1875). — Schmelzp.: 242°.

Amylharnstoffe $C_6H_{14}N_2O$. 1. Isoamylharnstoff $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isoamylcarbimid und NH_3 (CUSTER, *B.* 12, 1330). — Strahlige Krystalle. Schmelzp.: 89—91°. Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (*A.* 139, 330) den Schmelzpunkt 120° angegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von 27°.

2. Amylharnstoff mit tertiärem Amyl $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Jodid des tertiären Amyls $C_5H_{11}J$ und Silbercyanat wird das Amylcarbimid $CO.NC_5H_{11}$ dargestellt und dieses mit Ammoniak geschüttelt (WÜRTZ, *A.* 139, 328). — Nadeln. Schmilzt gegen 151°. 1 Thl. löst sich in 79,3 Thln. Wasser von 27°. Verbindet sich mit Salpetersäure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhnlicher Harnstoff gebildet.

Diamylharnstoffe $C_{11}H_{24}N_2O$. 1. Diisoamylharnstoff $CO.[NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Isoamylcarbimid und Isoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Nadeln. Schmelzp.: 37—39°; Siedep.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit HNO_3.

2. Mit tertiärem Amyl $CO.[NH.C(CH_3)_2.C_2H_5]_2$. *Bildung.* Tertiäramylcarbimid $CO.N.C_5H_{11}$ zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge, nicht in CO_2 und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, *A.* 139, 330). — Nadeln. Sehr flüchtig. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Triisoamylharnstoff $C_{16}H_{34}N_2O = N(C_5H_{11})_2.CO.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylcarbimid und Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1331). — Zähe Flüssigkeit. Siedep.: 260°.

Tetraisoamylharnstoff $C_{21}H_{44}N_2O = CO[N(C_5H_{11})_2]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorameisensäure-Aethylester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin (CUSTER, *B.* 12, 1332). $ClCO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$ und $N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = CO[N(C_5H_{11})_2]_2 + C_2H_5(OH)$. — Dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruche. Siedep.: 240—241°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexylharnstoff, mit normalem Hexyl, entsteht nach PELOUZE und CAHOURS (*J.* 1863, 527) aus Hexylcarbimid und NH_3.

Pseudohexylharnstoff $C_7H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Sekundär-Hexylcarbimid $C_6H_{13}.N.CO$ und Ammoniak (CHYDENIUS, *Z.*

1867, 382). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von koncentrirter Kalilauge, im Rohr, erst bei 230—250° angegriffen.

Allylharnstoff $C_4H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylcarbimid und NH_3 (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 299). Beim Kochen von Oxalylthiosinamin mit Silbernitrat (MALY, *Z.* 1869, 261). $CS.N_2H(C_3H_5).C_2O_2 + 3H_2O + 4AgNO_3 = NH_2.CO.NH.C_3H_5 + Ag_2C_2O_4 + 4HNO_3 + Ag_2S$. Aus Kaliumcyanat und Allylaminsulfat (ANDREASCH, *M.* 5, 36). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silberlösung, unter Zusatz von Barytwasser, so dass die Lösung immer sauer bleibt (ANDREASCH). — Nadeln. Schmelzp.: 85° (A.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Aether. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf (s. Dibrompropylharnstoff). — $C_4H_8N_2O.HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren (ANDREASCH.).

Diallylharnstoff (Sinapolin) $C_7H_{12}N_2O = CO(NH.C_3H_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Allylsenföl $CS.NC_3H_5$ mit Bleioxydhydrat (SIMON, *P.* 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, *A.* 52, 27). $CS.NC_3H_5 + PbO = PbS + CO.NC_3H_5$ und $2CO.N(C_3H_5) + H_2O = CO_2 + CO(NH.C_3H_5)_2$. Beim Erwärmen von Allylcarbimid $C_3H_5.NCO$ mit Wasser (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). — Blättchen. Schmelzp.: 100° (W.). Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung $C_7H_{12}N_2O.HCl$, die beim Vermischen mit Wasser einen Theil des Sinapolins abscheidet.

Aethylallylharnstoff $C_6H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylamin und Allylcarbimid (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 300). — Prismen.

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **Aethylenharnstoff** $C_4H_{10}N_4O_2 = (NH_2.CO.NH)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylendiamin $N_2H_4(C_2H_4).2HCl$ und Silbercyanat (VOLHARD, *A.* 119, 349). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Nur mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. — Giebt, selbst in grofser Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weifse, käsige Fällung.

$(C_4H_{10}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkel orangegelbe Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $C_4H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Goldgelbe Schuppen.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O$ — s. Harnstoff und Aldehyde.

Diäthyläthylenharnstoff $C_8H_{18}N_4O_2$. 1. α-Harnstoff $C_2H_4(NC_2H_5.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus bromwasserstoffsaurem Diäthyläthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD). — Platte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt bei längerem Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Diäthyläthylendiaminsalz. — $(C_8H_{18}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser.

2. β-Harnstoff $C_2H_4(NH.CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiamin und Aethylcarbimid (VOLHARD). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Aethylamin und Aethylendiamin. — Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Brompropylenharnstoff $C_4H_7BrN_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle C_3H_5Br$ (?). *Bildung.* Das Hydrobromid dieses Körpers entsteht, durch Umlagerung, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Dibrompropylharnstoff (ANDREASCH, *M.* 5, 40). $NH_2.CO.NH.C_3H_5Br_2 = C_4H_7BrN_2O.HBr$. Aus dem Hydrobromid erhält man den freien Brompropylenharnstoff durch Versetzen desselben mit (1 Mol.) Kali. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem mit stark alkalischer Reaktion. Löslich in Alkohol, in siedendem $CHCl_3$ oder Benzol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Säuren. Die wässerige Lösung wird durch $AgNO_3$ und durch $HgCl_2$ gefällt. — $C_4H_7BrN_2O.HCl$. Wird aus dem Hydrobromid mit AgCl bereitet. Seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_4H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $C_4H_7BrN_2O.HBr$. Nadeln oder trimetrische Säulen. Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und Aether.

Harnstoffderivate mit Säureradikalen. Dieselben entstehen durch

Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt nicht mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. $CO(NH_2)_2 + C_2H_3.O.Cl = NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + HCl$. Höher substituirte Harnstoffe resultiren nur auf anderem Wege, z. B. bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Säureamide. $COCl_2 + 2C_2H_3O.NH_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$. Harnstoffderivate mit einem Alkohol- und einem Säureradikal entstehen 1. bei der Einwirkung von Säurechloriden auf alkylirte Harnstoffe; 2. beim Versetzen von (2 Mol.) der Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ mit Brom und Kali (s. Methylacetylharnstoff). $2CH_3.CO.NH_2 + 2Br = C_4H_8N_2O_2 + 2HBr$. Vermuthlich werden sich Säurederivate des Harnstoffes auch darstellen lassen aus Säureamiden und Alkylcarbimiden, wenigstens gelingt diese Reaktion (in der aromatischen Reihe) sehr leicht mit Phenylcarbimid. $C_6H_5.N.CO + C_2H_3O.NH.C_6H_5 = NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_3O).C_6H_5$. Die acidylirten Harnstoffe sind fest, nicht flüchtig, indifferent. Sie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Formylharnstoff $C_2H_4N_2O_2 = NH_2.CO.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst koncentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, *Z.* 1868, 300). — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem absolutem Alkohol, leichter in heifsem. Zerfällt in wässeriger Lösung, selbst beim Verdunsten in der Kälte, in Harnstoff und Ameisensäure. Entwickelt beim Erhitzen NH_3 und HCN und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

Acetylharnstoff $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 92, 405; MOLDENHAUER, *A.* 94, 100). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 16). $CN.NH.Cu(OH) + 2C_2H_3O.Cl + H_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_3O) + CuCl_2 + C_2H_3O(OH)$. — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200° (Z.); 212° (BEHREND, *A.* 229, 30). Löslich in 10 Thln. kochendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heifsem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von $Hg(NO_3)_2$ nicht gefällt. Liefert beim Erhitzen mit Guanidincarbonat Biuretdicyanamid.

Chloracetylharnstoff $C_3H_5ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, 1873, 747).

Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heifsem 40 procentigem Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. Setzt sich mit Thioharnstoff in Thiohydantoïn und Harnstoff um. $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH_2 + CS.N_2H_2.C_2H_2O + HCl$.

Trichloracetylharnstoff $C_3H_3Cl_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Cl_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff $CH_4N_2O.C_2HCl_3O_2$ mit P_2O_5 (CLERMONT, *J.* 1874, 798). Aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid $C_2Cl_3O.Cl$ (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, *J.* 1874, 799). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (CL.). Die wässerige Lösung wird durch $Hg(NO_3)_2$ gefällt.

Bromacetylharnstoff $C_3H_5BrN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$. *Bildung.* Aus Bromacetylbromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Leichter löslich in Säuren. Wird von Alkalien zersetzt. Giebt beim Erhitzen mit viel alkoholischem Ammoniak Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ (BAEYER, l. c. u. *B.* 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidsäurediuramid (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1015). Mit wässerigem Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, *B.* 6, 1018).

Tribromacetylharnstoff $C_3H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O$. *Bildung.* Beim Stehen einer wässerigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom (BAEYER, *A.* 130, 149). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + Br_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.C_2Br_3O + CO_2 + HBr$. Bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Bromoform. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet. — $2C_3H_3Br_3N_2O_2.Ba(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vakuum. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

Cyanacetylharnstoff $C_4H_5N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid $CN.CH_2.COCl$ und Harnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystallinisch. Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Methylacetylharnstoff $C_4H_8N_2O_2 = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch

Versetzen eines Gemenges von 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 14. 2725). Es entsteht hierbei zunächst Acetbromamid. Methylacetylharnstoff kann daher auch gebildet werden durch Erwärmen eines Gemenges von Acetbromamid und Acetamid mit Natronlauge (HOFMANN, *B.* 15, 409). $C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr$ und $C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.NHBr + NaOH = C_4H_8N_2O_2 + H_2O + NaBr$. Beim Kochen von Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — *Darstellung.* Man löst 10 Thle. (höchstens 100 g) Acetamid in 13,5 Thln. Brom und fügt zur abgekühlten Lösung allmählich Natronlauge (von $10^0/_0$), bis die Lösung gelb wird. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und fährt mit dem Natronzusatz fort, bis die gelbgewordene Lösung sich beim Stehen nicht mehr röthet. Die nunmehr farblose Lösung wird verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (HOFMANN, *B.* 14, 2725).

Monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365). Schmelzp.: 180°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Entwickelt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Methylcarbimid und dann CO_2, NH_3, Methylamin und liefert bei der trocknen Destillation Dimethylcyanurat, neben Acetamid, Methylacetamid und wenig Trimethylcyanurat. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, NH_3, Methylamin und Essigsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden CO_2, Diacetamid Methyldiacetamid und Methylcarbimid gebildet. Beim Erwärmen mit Vitriolöl tritt Zerlegung in CO_2, Methylamin und Disulfometholsäure ein. Kochende koncentrirte Salzsäure spaltet in Essigsäure und Methylharnstoff; dieselbe Zerlegung erfolgt noch leichter durch Kochen mit koncentrirter Salpetersäure. Alkalien bewirken Spaltung in NH_3, Methylamin und Essigsäure. Beim Kochen mit Anilin werden NH_3, Methylamin, Acetanilid und s-Diphenylharnstoff erhalten.

Chlormethylchloracetylharnstoff $C_4H_6Cl_2N_2O_2 = NH(CH_2Cl).CO.NH.CO.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chloracetamid mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 18, 2735). — Schmelzp.: 180°. Schwer löslich. Zerfällt beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Formaldehyd, Chloressigsäure (resp. Glykolsäure) u. s. w. $C_4H_6Cl_2N_2O_2 + 3H_2O = CH_2O + C_2H_3ClO_2 + CO_2 + HCl + 2NH_3$.

Dimethylcyanacetylharnstoff $C_6H_9N_3O_2 = NH(CH_3).CO.N(CH_3).CO.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus Cyanacetylchlorid und Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystalle. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt beim Behandeln mit Bromwasser Dibromdimethylmalonylharnstoff $CO\langle{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}\rangle CBr_2$. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure entstehen zwei purpurrothe Verbindungen.

Aethylacetylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Aethylharnstoff und Acetylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31.) — Dicke Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Diacetylharnstoff $C_5H_8N_2O_3 = CO(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetylchlorid, Acetonitril, CO_2 u.s.w. beim Erhitzen von Acetamid mit $COCl_2$ auf 50° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 63). I. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = CO(NH.C_2H_3O)_2 + 2HCl$; II. $2NH_2(C_2H_3O) + COCl_2 = C_2H_3O.Cl + CH_3.CN + CO_2 + NH_4Cl$. — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in NH_3 und Essigsäure und, bei längerem Kochen mit Alkalien, in CO_2 und Acetamid.

Aethylpropionylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_3H_5O)$. *Bildung.* Aus Propionamid, Brom und Natronlauge wie bei Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 15, 754). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit HNO_3, langsam in Propionsäure und Aethylharnstoff.

Butyrylharnstoff $C_5H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_4H_7O)$. *Bildung.* Aus Butyrylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

Propylbutyrylharnstoff $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_7O)$. — Blättchen. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether (HOFMANN, *B.* 15, 757).

Isopropylisobutyrylharnstoff $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_7O)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von (2 Mol.) Isobutyramid und (1 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 756). — Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol und Aether (Trennung von Diisopropylharnstoff), weniger in Wasser.

Isovalerylharnstoff $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_5H_9O)$. *Bildung.* Aus Isovalerylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER). — Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 191°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Isobutylisovalerylharnstoff $C_{10}H_{20}N_2O_2 = NH(C_4H_9).CO.NH(C_5H_9O)$. — Atlasglänzende, flache Nadeln (HOFMANN, *B.* 15, 758). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Amylcaproylharnstoff $C_{12}H_{24}N_2O_2 = NH(C_5H_{11}).CO.NH(C_6H_{11}O)$. *Bildung.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Natron (HOFMANN). — Blättchen. Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Isoamylisocaproylharnstoff $NH(C_5H_{11}).CO.NH(C_6H_{11}O)$. *Darstellung.* Aus dem Amid der Isobutylessigsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 758). — Gleicht dem Amylcaproylharnstoff. Schmelzp.: 94°.

Hexylönanthylharnstoff $C_{14}H_{28}N_2O_2 = NH(C_6H_{13}).CO.NH(C_7H_{13}O)$. Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 97° (HOFMANN, *B.* 15, 759).

Heptyloktoxylharnstoff $C_{16}H_{32}N_2O_2 = NH(C_7H_{15}).CO.NH(C_8H_{15}O)$. Kleine, fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101—102°. (H., *B.* 15, 758; 17, 1409).

Oktylnonoxylharnstoff $C_{18}H_{36}N_2O_2 = NH(C_8H_{17}).CO.NH(C_9H_{17}O)$. *Darstellung.* Aus dem Amid der Nonylsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 760). Schmelzp.: 97°.

Nonyldekoxylharnstoff $C_{20}H_{40}N_2O_2 = NH(C_9H_{19}).CO.NH(C_{10}H_{19}O)$. Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

Tridekylmyristylharnstoff $C_{28}H_{56}N_2O_2 = NH(C_{13}H_{27}).CO.NH(C_{14}H_{27}O)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Myristinamid mit Kalilauge und Brom (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Aether.

Septdekylstearylharnstoff $C_{36}H_{72}N_2O_2 = NH(C_{17}H_{35}).CO.NH(C_{18}H_{35}O)$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

β-Chlorcrotonylharnstoff $C_5H_7ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_4H_4ClO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Butyrchloralhydrocyanid mit überschüssigem Harnstoff auf 105—110° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1489). — Schmilzt unter Zersetzung bei 216°. Unlöslich in Wasser.

Carbonyldiharnstoff $C_3H_6N_4O_3 = CO(NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit $COCl_2$ auf 100°. Aus Oxamid und $COCl_2$ bei 170—175° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 39). $2(N_2H_4.C_2O_2) + COCl_2 = C_3H_6N_4O_3 + 2CO + 2HCl$. — Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure resp. Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure in CO_2 und NH_3 zerlegt. $C_3H_6N_4O_3 + 3H_2O = 3CO_2 + 4NH_3$. Aehnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in NH_3 und Cyanursäure ein. Verbindet sich nicht mit Säuren und Salzen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf 150—160° entstehen Cyanursäure und eine isomere Säure. — $C_3H_6N_4O_3.HgO$. *Darstellung.* Durch Fällen von Carbonyldiharnstoff mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Glykolylharnstoff (Hydantoïn) $C_3H_4N_2O_2 = CO\begin{matrix}\diagup NH.CH_2 \\ \diagdown NH.CO\end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2BrO$ (BAEYER, *B.* 8, 612). Beim Erwärmen von Allantoïn mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (BAEYER, *B.* 130, 158). $C_4H_6N_4O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ J_2$. Ebenso aus Alloxansäure (BAEYER). $C_4H_4N_2O_5 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H_2O + J_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 215. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von NH_3, HCl und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit Barytwasser in Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3$ über.

$Ag.C_3H_3N_2O_2 + H_2O$. Niederschlag, aus Hydantoïn mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten. Löst sich in NH_3 und in HNO_3.

Hydantoïnsäure $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Hydantoïn mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykoluril mit Barytwasser (RHEINECK, *A.* 134, 222). $C_4H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Ebenso aus Allantoïn (BAEYER, *A.* 130, 163). $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_2O_4$. Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRIES, *B.* 2, 106). $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$. Beim Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 37). Aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLICENUS, *A.* 165, 103). — Monokline Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze; nur spurenweise löslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160—170° in CO_2, NH_3 und Glycin. $C_3H_6N_2O_3 + H_2O = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + NH_3$ (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105). — Einbasische Säure.

Salze: RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. — $NH_4.C_3H_5N_2O_3 + H_2O$ (H.). — Na.

$C_3H_5N_2O_3 + H_2O$. Aeufserst leicht lösliche Nadeln (H.). — K.Ā. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (bei 100° getrocknet). Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, syrupartig gefällt. Wird beim Rühren mit Alkohol fest (BAEYER). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen, Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). — Ag.A. Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Diglykolamidsäurediureïd $C_6H_{11}N_5O_4 = NH(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine (70—80°) warme, alkoholische Lösung von Bromacetylharnstoff (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1016). $2(NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br) + NH_3 = C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195—200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus durch NH_3 fällbar. — $C_6H_{11}N_5O_4.HCl$. Krystalle. — $(C_6H_{11}N_5O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln oder Prismen.

Beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt MULDER, neben Diglykolamidsäurediureïd, eine kleine Menge eines krystallisirten, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht **Triglykolamidsäurediureïd** $N(CH_2.CO.NH.CO.NH_2)_3$.

Methylhydantoïn $C_4H_6N_2O_2 = CO\langle{}^{N(CH_3).CH_2}_{NH——CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Kreatinin mit Aetzbaryt im Rohr auf 100° (NEUBAUER, *A.* 137, 288). $C_4H_7N_3O + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$. Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin (NEUBAUER). $C_4H_9N_3O_2 = C_4H_6N_2O_2 + NH_3$. Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (HUPPERT, *B.* 6, 1278). Entsteht, neben Sarkosinanhydrid, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (TRAUBE, *B.* 15, 2111). Bei ¼stündigem Erwärmen von Kaffursäure (s. Kaffeïn) mit Barytwasser (FISCHER, *A.* 215, 286). $C_6H_9N_3O_3 + H_2O = C_4H_6N_2O_2 + CO_2 + NH_2(CH_3)$. Bei der Reduktion von Methylallantoïn mit HJ (HILL, *B.* 9, 1091). — Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 156° (E. SALKOWSKY, *B.* 7, 119). Sublimirbar. Löst HgO und Ag_2O, die Lösungen reagiren alkalisch. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Dünne Blätter (NEUBAUER). Schwer löslich in Wasser (TRAUBE).

Methylhydantoïnsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 35). Aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 116). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE).

Tafeln (aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser oder Alkohol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässerige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die koncentrirte Lösung geht dabei zum Theil in Methylhydantoïn über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid (Methylhydantoïn) beim Kochen mit $BaCO_3$ oder $PbCO_3$. Reagirt stark sauer. Zerfällt beim Erhitzen, mit Barytwasser im Rohr, in CO_2, NH_3 und Sarkosin. — Das Barytsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfersalz ist blaugrün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

Dioxymethylacetylharnstoffdiäthyläther $C_8H_{16}N_2O_4 = C_2H_5O.CH_2.NH.CO.NH.CO.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$ (2 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und Kalilauge (2 Mol.) (HOFMANN, *B.* 18, 2736). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 80°. Spaltet sich, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren, in Formaldehyd u. s. w. $C_8H_{16}N_2O_4 + 3H_2O = CH_2O + C_2H_5O.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2NH_3 + C_2H_6O$.

Methylhydantoïncarbonsäure $C_5H_6N_2O_4$. *Bildung.* Entsteht bei kurzem Erwärmen von Kaffursäure mit Barytwasser auf 100° (E. FISCHER, *A.* 215, 286). — Existirt nur in kalter, wässeriger Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in CO_2 und Methylhydantoïn. Schwache Säure; das Baryumsalz wird schon durch CO_2 zerlegt; in Gegenwart von Baryt kann es kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, erwärmt werden.

Aethylhydantoïn $C_5H_8N_2O_2 = CO\langle{}^{N(C_2H_5).CH_2}_{NH — CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylglycin $NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ mit Harnstoff auf 120—125° (HEINTZ, *A.* 133, 65). — Rhombische Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Aeufsert leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

Laktylharnstoff $C_4H_6N_2O_2 + H_2O = CO\langle{}^{NH.CH.CH_3}_{NH.CO} + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt Aldehydammoniak mit KCN, KCNO und verdünnter H_2SO_4, bis zu stark saurer Reaktion, lässt einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade (HEINTZ, *A.* 169, 125; URECH, *B.* 6, 1113). $C_2H_4O + CNH + CNOH = C_4H_6N_2O_2$. — Rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und

Alkohol, viel weniger in Aether. Reagirt neutral. Geht bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser in Lakturaminsäure über. Zerfällt beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat auf 130—145° in NH_3, CO_2 und Alanin.

$Ag.C_4H_5N_2O_2$. Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in NH_3 (H.).

Lakturaminsäure $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung*. Beim Verdunsten der Lösungen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A*. 165, 99). Bei kurzem Kochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (HEINTZ, *A*. 169, 128). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharnstoff über. Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° in CO_2, NH_3 und Alanin.

$Ba(C_4H_7N_2O_3)_2 + H_2O$ (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten (URECH). — Das Kupfersalz ist amorph, smaragdgrün, in Wasser leicht löslich mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.).

Trichlormilchsäure, in schmelzenden Harnstoff eingetragen, erzeugt einen **Körper** $C_4H_8Cl_2N_4O_2$, der aus Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt. Er verkohlt bei 203° und löst sich nur sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol (CECH, *B*. 11, 726).

Acetonylharnstoff $C_5H_8N_2O_2 = \frac{(CH_3)_2.C.NH}{CO.NH}\rangle CO$. *Bildung*. Durch Addition von Blausäure und Cyansäure an Aceton (URECH, *A*. 164, 264). $(CH_3)_2CO + CHN + CNOH = C_5H_8N_2O_2$. — *Darstellung*. Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyankalium wird mit Aceton überschichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion verdunstet man die abgegossene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, nachdem man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat.

Grofse Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sublimirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht beim Kochen mit Barytwasser langsam in Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3$ über. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 150—160°, in NH_3, CO_2 und α-Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2.C(NH_2).CO_2H$.

$Ag.C_5H_7N_2O_2$. *Darstellung*. Durch Auflösen von Ag_2O in Acetonylharnstoff. — Krystallpulver, schwer löslich in heifsem Wasser. — $C_5H_8N_2O_2.AgNO_3$. Grofse Prismen, in Wasser leicht löslich.

Acetonuraminsäure $C_5H_{10}N_2O_3 = \frac{NH.CO.NH_2}{(CH_3)_2.C.CO_2H}$. *Bildung*. Bei längerem Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser (URECH, *A*. 164, 267). $C_5H_8N_2O_2 + H_2O = C_5H_{10}N_2O_3$. Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz $(C_5H_9N_2O_3)_2Ba$, das im Vakuum zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Beim Versetzen des Salzes mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoff erhalten. Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht war das Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine beständige Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Amidoisobuttersäuresulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A*. 164, 274). — Krystalle. Schmilzt unter Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 130—140°, in H_2O und Acetonylharnstoff (Schmelzp.: 175°). — $Ag.C_5H_9N_2O_3$. Nadeln.

Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat) $C_5H_7NSO_2 = (CH_3)_2.C\langle\frac{O.CS}{CO}\rangle NH$ (?). *Bildung*. Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemenge von KCN, Rhodankalium und Salzsäure (URECH, *B*. 6, 1117). $C_3H_6O + CNH + CNSH + H_2O = C_5H_7NSO_2 + NH_3$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr auf 120°, in CO_2, H_2S, NH_3 und Acetonsäure: $C_5H_7NSO_2 + 3H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H + CO_2 + H_2S + NH_3$. — $Ag.C_5H_6NSO_2$. Wird aus sehr verdünnter Lösung der Säure und $AgNO_3$ erhalten. — Schwer löslich.

Acetonylcarbaminat $C_5H_7NO_3$. *Bildung*. Kocht man Thiacetonuraminsäure mit Bleilösung oder mit Ag_2O, so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag_2S) abgeschieden. In Lösung befindet sich die Säure $C_5H_7NO_3$ (URECH, *B*. 11, 467). $C_5H_7NO_2S + H_2O = C_5H_7NO_3 + H_2S$. — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in länglichen Prismen. Schmelzp.: 75,5—76° (URECH, *B*. 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure oder mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und Acetonsäure. — $Ag.C_5H_6NO_3$. Krystalle. — $2C_5H_7NO_3.AgNO_3$. Krystallinisch (URECH, *B*. 13, 486).

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 373).

1. **Pyvuril** $C_5H_8N_4O_3 = CO\langle{NH.C(CH_3).NH.CO.NH_2 \atop NH.CO}$ (?). (Homolog mit Allantoïn). *Bildung.* Durch 1—2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100°. $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$. Gleichzeitig erfolgt eine sekundäre Reaktion, bei der CO_2 und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden. $2C_3H_4O_3 + CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_3H_3O_3.NH_4$. Durch kochenden Alkohol entzieht man dem Produkt das brenztraubensaure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den Rückstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. — Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei mehrtägigem Erhitzen auf 155—160° in zwei amorphe Körper, von denen der eine (Tetrapyruvintetrureïd) unlöslich ist. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3), Oxalsäure und andere Säuren. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Dipyruvintriureïd $C_9H_{12}N_6O_5$, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure aber in Harnstoff und Pyruvinureïd $C_4H_4N_2O_2$ gespalten. Mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Nitropyruvinureïd $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$.

2. **Tribromanhydropyvuril** $C_5H_3Br_3N_4O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100°. $C_3HBr_3O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_3Br_3N_4O_2 + 3H_2O$. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgBr und metallischem Silber.

3. **Pyruvinureïd** $C_4H_4N_2O_2 = CO\langle{N : C.CH_3 \atop NH.CO}$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyvuril mit koncentrirter Salzsäure. $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$. Man verdunstet zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. — Krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. **Nitropyruvinureïd** $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{N : C.CH_2(NO_2) \atop NH.CO}$. *Darstellung.* Man kocht Pyvuril mit 4—5 Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupkonsistenz. Der erkaltete Rückstand wird mit 2—3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 25 Thln. siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. siedendem Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sich rasch beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silbersalzen gelatinöse Niederschläge, z. B. $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Zerfällt, beim Kochen mit Bromwasser, in Brompikrin und Parabansäure. $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_3H_2N_2O_3 + 3HBr$.

5. **Dipyruvintriureïd** $C_9H_{12}N_6O_5$. *Bildung.* Pyvuril zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Dipyruvintriureïd. $2C_5H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$. Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°. $3CH_4N_2O + 2C_3H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkalien, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und Baryt, rasch in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyvuril. $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_3H_4O_3 + C_5H_8N_4O_3$. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyruvinureïd gebildet.

6. **Tripyruvintetraureïd** $C_{13}H_{16}N_8O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyruvintriureïd, beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und bleibt beim Ausziehen des Triureïds mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Völlig unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch CO_2, fällbar.

7. **Tetrapyruvintetraureïd** $C_{16}H_{16}N_8O_8$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Pyvuril auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergiefsen mit Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als voluminöse Gallerte gefällt.

Kolloïde aus Brenztraubensäure und Harnstoff: GRIMAUX, *Bl.* 42, 157.

Harnstoff und Acetessigsäure. β-**Uramidocrotonsäure** $C_5H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Siehe den Aethylester (BEHREND, *A.* 228, 6). — Versetzt man den Aethylester mit (1 Mol.) NaOH, gelöst in Natron, so erhält man sofort das Salz $Na.C_5H_7N_2O_3$. Dasselbe bildet mikroskopische Nadeln, ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Wasser, mit stark alkalischer Reaktion. Bei 170° geht es in das

Salz $Na.C_5H_5N_2O_2$ über. Versetzt man die Lösung des Salzes $Na.C_5H_7N_2O_3$ mit Säuren — selbst mit CO_2 — so fällt Methyluracil $C_5H_6N_2O_2$ aus. Dieses Methyluracil löst sich in Alkalien, unter Rückbildung von Salzen der β-Uramidocrotonsäure. In den Lösungen von Salzen der Erden und Schwermetalle erzeugt das Natriumsalz Niederschläge, welche aber, beim Waschen mit Wasser, reine Oxydhydrate der Metalle hinterlassen. Auf Zusatz von $AgNO_3$ gestehen die Lösungen des Natriumsalzes zu einer durchsichtigen Gelatine. Aus dem Kaliumsalz und C_2H_5J lässt sich kein Uramidocrotonsäureester bereiten. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methyljodid auf 140° entstehen Methyluracildihydrür, Trimethyluracil und vielleicht noch andere Körper.

Aethylester $C_7H_{12}N_2O_3 = C_5H_7N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Harnstoff mit 20 g Acetessigsäureäthylester, 40 ccm Alkohol und vier bis fünf Tropfen starker Salzsäure (BEHREND, *A.* 229, 5). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + CH_4N_2O = C_7H_{12}N_2O_3 + H_2O$. Man verdunstet das Produkt, im Vakuum, über H_2SO_4 und wäscht den völlig trockenen Rückstand mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, nach vorherigem Erweichen, bei 165—166°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird durch alkoholisches Natron, schon in der Kälte, verseift. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in CO_2, Alkohol, Aceton und Harnstoff.

Methyluracil $C_5H_6N_2O_2 = CO\langle{NH.C(CH_3) \atop NH.CO}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Verseifen von β-Uramidocrotonsäureäthylester mit Alkalien und Zerlegen des gebildeten Salzes durch eine Säure (BEHREND, *A.* 229, 8). — *Darstellung.* Siehe den Uramidocrotonsäureäthylester. Man trägt diesen Ester, nach dem Waschen mit Wasser, in eine heiſse Lösung von 10 g KOH in 150 g Wasser ein, säuert die klare Lösung mit HCl an und wäscht das auskrystallisirte Methyluracil mit Wasser. — Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 270—280°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich leicht in Alkalien, dabei Salze der Uramidocrotonsäure bildend. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 150° kaum angegriffen. Wird durch Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht verändert. Natriumamalgam, sowie Zn + HCl sind ohne Wirkung. Mit trockenem Brom entsteht ein Monobromderivat; mit Bromwasser wird Dibromoxymethyluracil gebildet. PCl_5 erzeugt ein Chlorid $C_5H_3Cl_3N_2$. $KMnO_4$ spaltet in Acetylharnstoff und Oxalsäure. $C_5H_6N_2O_2 + O_3 + H_2O = CH_3N_2O.C_2H_3O + C_2H_2O_4$. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; mit koncentrirter Säure entsteht Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6$. Mit Jod und Kalilauge entsteht ein Körper $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$.

Methyluracildihydrür $C_5H_8N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethyluracil, beim Erhitzen von β-uramidocrotonsaurem Kalium mit Methyljodid auf 140° (BEHREND, *A.* 229, 23). Man trennt beide Körper durch $CHCl_3$, in welchem das Dihydrür schwerer löslich ist. I. $C_5H_7N_2O_3.K + 2CH_3J = C_5H_4N_2O_2(CH_3)_2 + KJ + HJ + H_2O$. — II. $C_5H_7N_2O_3.K + 3HJ = C_5H_8N_2O_2 + KJ + J_2 + H_2O$. — Groſse, glasglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 219°. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. Wird von Bromwasser zunächst zu Methyluracil oxydirt.

Trimethyluracil $C_7H_{10}N_2O_2 = CO\langle{N(CH_3).C(CH_3) \atop N(CH_3).CO}\rangle CH$. *Bildung.* Siehe Methyluracildihydrür (BEHREND). Beim Erhitzen von 1 Thl. Methyluracilkalium mit 3 Thln. Aethyljodid auf 150° (BEHREND, *A.* 231, 256). $K.C_5H_5N_2O_2 + 2CH_3J = C_7H_{10}N_2O_2 + KJ + HJ$. Man destillirt das überschüssige Methyljodid ab, verdampft den Rückstand mit etwas Soda, trocknet dann den Rückstand bei 110° und zieht ihn mit kaltem Chloroform aus. Die Chloroformlösung wird verdunstet und der Rückstand mit kaltem Alkohol behandelt, wobei Dihydromethyluracil ungelöst bleibt. — Nädelchen. Schmelzp.: 103—104°. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$; unlöslich in Aether.

Chlorid $C_5H_3Cl_3N_2 = CCl\langle{N\,.\,C{-}CH_3 \atop N{:}CCl}\rangle CCl$ (?). *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 5 g Methyluracil, 20 g PCl_5 und 40 g $POCl_3$ auf 125° (BEHREND, *A.* 229, 25). $C_5H_6N_2O_2 + 3PCl_5 = C_5H_3Cl_3N_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$. Man erhitzt das Rohprodukt auf 150°, destillirt den Rückstand mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Unangenehm riechendes, gelbliches Oel. Siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei 245—247°; spec. Gew. = 1,6273 bei 21,8°/22,6°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brommethyluracil $C_5H_5BrN_2O_2 = CO\langle{NH\,.\,C{-}CH_3 \atop NH.CO}\rangle CBr$ (?). *Bildung.* Methyluracil wird, beim Uebergieſsen mit Brom, heftig angegriffen. — *Darstellung.* Man übergieſst pulverisirtes Methyluracil mit CS_2 und fügt, unter Umschütteln, Brom hinzu bis das

Methyluracil roth geworden ist. Dann wird es abfiltrirt und auf dem Wasserbade bis zur Farblosigkeit erhitzt (BEHREND, *A.* 229, 17; 231, 249). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Kochen mit Silberlösung nicht zersetzt. Mit Bromwasser entsteht Dibromoxymethyluracil. Liefert mit NH_3 bei 150° Amidomethyluracil.

Dibromoxymethyluracil $C_5H_6Br_2N_2O_3 = CO\langle{NH.C(CH_3).OH \atop NH.CO.CBr_2}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Methyluracil oder Brommethyluracil mit Brom, in Gegenwart von Wasser (BEHREND, *A.* 229, 18). $C_5H_6N_2O_2 + Br_4 + H_2O = C_5H_6Br_2N_2O_3 + 2HBr$. — Glänzende, kubische Kryställchen (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, aber doch leichter als Brommethyluracil. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien unter völligem Verlust des Broms.

Verbindung $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine Lösung von Methyluracil in Kalilauge (BEHREND, *A.* 229, 21). $2C_5H_6N_2O_2 + J_4 + H_2O = C_{10}H_{12}J_2N_4O_5 + 2HJ$. Man fällt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Glänzende lanzettförmige Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Alkalien. Spaltet, beim Kochen mit $AgNO_3$, kein AgBr ab.

Nitrouracilcarbonsäure $C_5H_3N_3O_6 = CO\langle{NH.C\!\!-\!\!CO_2H \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure und einem Körper $C_5H_2N_4O_5$, beim allmählichen Eintragen von 4 g Methyluracil in 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (BEHREND, *A.* 229, 32). $C_5H_6N_2O_2 + O_3 + HNO_3 = C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$. Man operirt derart (erwärmt das Gemisch oder kühlt ab), dass eine stetige, aber nicht zu heftige Gasentwickelung eintritt. Die hell gewordene Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt den gefällten Körper $C_5H_2N_4O_5$ ab und neutralisirt das Filtrat annähernd mit Kali. Das nach längerem Stehen auskrystallisirte saure Salz $K.C_5H_4N_3O_7 = K.C_5H_2N_3O_6 + H_2O$ krystallisirt man wiederholt aus Wasser um. — Starke zweibasische Säure. Das saure Salz $K.C_5H_4N_3O_7$ verliert bei 130° CO_2 und H_2O ab und hinterlässt das Kaliumsalz des Nitrouracils. Die neutralen Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit dunkelgelber Farbe. — $K.C_5H_4N_3O_7$. Halbkugelige Aggregate von zugespitzten Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_5H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Kanariengelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von $K.C_5H_4N_3O_7$ mit $BaCl_2$ und NH_3.

Verbindung $C_5H_2N_4O_5$. *Bildung.* Siehe Nitrouracilcarbonsäure (BEHREND, *A.* 229, 32). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210°. Schwer löslich in Wasser. Löslich in kalter Kalilauge mit rothgelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar.

Nitrouracil $C_4H_3N_3O_4 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Nitrouracilcarbonsäure auf 130° (BEHREND, *A.* 229, 35). $K.C_5H_2N_3O_6 = K.C_4H_2N_3O_4 + CO_2$. Man zerlegt den Rückstand durch HCl. — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Amidouracil reducirt, daneben entsteht Oxyuracil.

Amidouracil $C_4H_5N_3O_2 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrouracil (oder seines Kaliumsalzes) mit Zinn und Salzsäure (BEHREND, *A.* 229, 38). Hierbei bleibt Oxyuracil ungelöst; die filtrirte Lösung wird durch H_2S entzinnt und dann mit NH_3 neutralisirt. — Kugelige Aggregate von Nädelchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verdünnten Säuren und in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Verbindet sich mit Cyansäure zu Hydroxyxanthin. Verdampft man Amidouracil mit Chlorwasser zur Trockne und betupft den Rückstand mit NH_3, so erhält man die Murexidreaktion.

Amidomethyluracil $C_5H_7N_3O_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Brommethyluracil mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak auf 150° (BEHREND, *A.* 231, 250). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Etwa beigemengtes Brommethyluracil entfernt man durch Lösen des Amidomethyluracils in HCl und Fällen der Lösung mit NH_3. — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in atlasglänzenden Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden und sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Verdampft man etwas Amidomethyluracil mit Chlorwasser zur Trockne und fügt NH_3 zum Rückstande, so färbt sich die Masse ziegelroth. — $C_5H_7N_3O_2.HCl + H_2O$. Monokline Krystalle (GRÜNHUT, *A.* 231, 250). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkohol. — $(C_5H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Acetylderivat $C_7H_9N_3O_3 + {}^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Aus Amidomethyluracil und Essigsäureanhydrid bei 160—180° oder aus Methylhydroxyxanthin und Essigsäureanhydrid bei 160—170° (BEHREND, *A.* 231, 253). — Dicke, trimetrische (GRÜNHUT, *A.* 231, 253) Prismen (aus Wasser). Wird erst bei 190° wasserfrei. Zersetzt sich bei 200—220° ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Kali unter Abspaltung von Essigsäure.

Hydroxyxanthin $C_5H_6N_4O_3 + {}^2/_3 H_2O$ (im Exsiccator getrocknet) $= CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C$.NH.CO.$NH_2$. *Bildung.* Beim Fällen von salzsaurem Amidouracil mit Kaliumcyanat (BEHREND, *A.* 229, 40). Man säuert die Flüssigkeit mit HCl schwach an, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt ihn aus Wasser um. — Mikroskopische gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Kali und NH_3 und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar. Giebt mit Chlorwasser verdampft und dann mit NH_3 versetzt die Murexidreaktion. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl bei 100° (B., *A.* 231, 249). Wird durch HCl und $KClO_3$ zu Alloxan oxydirt.

Methylhydroxyxanthin $C_6H_8N_4O_3 + 2H_2O = NH_2.CO.NH.C\langle{C(CH_3).NH \atop CO\text{——}NH}\rangle CO$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidomethyluracil und Kaliumcyanat (BEHREND, *A.* 231, 251). — Nadelförmige Prismen (aus Wasser). Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$, den Rest bei 150—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlölich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Verhält sich gegen Chlorwasser und NH_3 wie Amidomethyluracil.

Oxyuracil $C_4H_4N_2O_3 = CO\langle{NH.CH \atop NH.CO}\rangle C.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrouracil mit Sn und HCl (s. Amidouracil) (BEHREND, *A.* 229, 39). Man löst das abgeschiedene Oxyuracil in KHO, fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Krusten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reducirt Silberlösung in der Kälte. Giebt die Murexidreaktion. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar.

Glyoxylharnstoff $C_3H_4N_2O_3$. Es existiren zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, vielleicht den Formeln $CO\langle{NH.CH(OH) \atop NH.CO}$ und $CO\langle{NH_2 \atop NH.CO.COH}$ entsprechend.

1. **Allantursäure** (Lantanursäure, Diffluan). *Bildung.* Beim Kochen von Allantoïn mit Salpetersäure oder mit PbO_2, oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110—140° (PELOUZE, *A.* 44, 107; SCHLIEPER, *A.* 67, 216; MULDER, *A.* 159, 359). $C_4H_6N_4O_3$ (Allantoïn) $+ H_2O = CO(NH_2)_2$ (Harnstoff) $+ C_3H_4N_2O_3$. Entsteht, neben Glykoluril und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHEINECK, *A.* 134, 220). Beim Kochen von Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4$ (PONOMAREW, *Ж.* 11, 15) oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, *A.* 56, 5). Bei der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BAEYER, *A.* 119, 127). Bei der Oxydation von Hydantoïn (Glykolylharnstoff) (BAEYER, *A.* 117, 179; 130, 160). $C_3H_4N_2O_2 + O = C_3H_4N_2O_3$. Beim Kochen von Uroxansäure mit Wasser (MEDICUS, *B.* 9, 1162; PONOMAREW, *B.* 11, 2155). $C_5H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$. — Gummiartig, zerfließlich. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, glatt in CO_2 und NH_3 (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäure und Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure) (MEDICUS, *B.* 10, 544). I. $C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_2H_4O_4$; — II. $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$ und $3C_2H_4O_4 = C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4 + 2H_2O$. — Die Salze sind meist amorph. — $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O$. Rinden, löslich in 9—10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). — $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$. Amorph, sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt (MEDICUS, *B.* 9, 1163). Hält, lufttrocken, $3H_2O$ (PONOMAREW). — $Pb.C_3H_2N_2O_3$ (?) *Darstellung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (SCHLIEPER). — Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus neutraler Lösung wird das Salz $Pb(C_3H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$ gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

2. **Glyoxylharnstoff.** *Bildung.* Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff, CO_2 und NH_3. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$. Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsauren Kalium mit Essigsäure, so krystallisirt das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, *A.* 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heißem Wasser löslich, weniger in kaltem. — $K.C_3H_3N_2O_3$. Krystallpulver, in Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ag.C_3H_3N_2O_3$. Pulver.

Dimethylglyoxylharnstoff $C_5H_8N_2O_3 = CO\langle{N(CH_3).CH.OH \atop N(CH_3).CO}$. *Bildung.* Beim

Behandeln einer wässerigen Cholestrophanlösung mit Zn und H_2SO_4 (ANDREASCH, *M.* 3, 436). Man sättigt die Lösung mit ZnO, dampft ab und zieht den Glyoxylharnstoff durch Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Schmilzt unter 100°. Sublimirt unzersetzt. Die wässerige Lösung reagirt neutral und wird durch Metallsalze nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Methylamin und Glyoxylsäure, resp. Glykolsäure und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Cholestrophanlösung zurückverwandelt.

Glyoxyldiureïd (Allantoïn) $C_4H_6N_4O_3 = CO\langle{NH.CH.NH.CO.NH_2 \atop NH.CO}$ oder $= CO\langle{NH.C:N.CO.NH_2 \atop NH.CH.OH}$. *Vorkommen.* In der Allantoïnflüssigkeit der Kühe (LASSAIGNE); im Harn saugender Kälber (WÖHLER, *A.* 70, 229); im Hundeharn bei gestörter Respiration (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, *B.* 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, *B.* 11, 500; MEISSNER, JOLLY, *Z.* 1865, 131). In jungen (in Wasser gezogenen) Platanentrieben (von Platanus orientalis) (E. SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 25, 147); in jungen Sprossen von Acer-Arten, in der Rinde von Aesculus hippocastanum (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 9, 425, 427). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 245), mit Wasser und Braunstein (WHEELER, *Z.* 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, *A.* 67, 219), mit Ozon (GORUP, *A.* 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, *A.* 99, 217; CLAUS, *B.* 7, 227). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dialursäure (GIBBS, *A. Spl.* 7, 337). $2C_4H_4N_2O_4 + 2N_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 4CO_2 + H_2O + 2NO + 2N$. Bei zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100° (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 389). $2CH_4N_2O + C_2H_4O_4 = C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O$. Beim Erhitzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff auf 110° (MICHAEL, *Am.* 5, 198). $C_3H_4O_6 + 2CH_4N_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Man trägt in, mit Wasser angerührte, Harnsäure (161 Thle.) allmählich und unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle. $KMnO_4$ ein, filtrirt die Lösung, sobald sie farblos wird, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS).

Monokline Säulen (DAUBER, *J*, 1849, 511; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 701; GRÜNLING, *J.* 1883, 498). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUX), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER); in 186 Thln. von 22° (SCHULZE, BARBIERI). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Natronlauge, fast gar nicht in Alkohol. Reagirt neutral. Entwickelt bei der trocknen Destillation Cyanammonium. Zerfällt beim Erwärmen mit Vitriolöl in CO, NH_3 und CO_2. $C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O = 2CO + 4NH_3 + 2CO_2$. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) zu Allansäure $C_4H_5N_5O_5$ oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_3$. Wird durch Natriumamalgam zu Glykoluril $C_4H_6N_4O_2$ reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoïn $CO.N_2H_2(C_2H_2O)$ und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110—140°, beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser oder bei der Einwirkung von Salpetersäure tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Durch die Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in CO_2 und NH_3, die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser: CO_2, NH_3, Oxalsäure und Hydantoïn (BAEYER, *A.* 130, 163). Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge werden CO_2, NH_3, Essigsäure und Oxalsäure gebildet (CLAUS, *B.* 7, 230). $3C_4H_6N_4O_3 + 13H_2O = 12NH_3 + 6CO_2 + C_2H_4O_2 + 2C_2H_2O_4$. Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so enthält sie allantoïnsaures Kalium $C_4H_7N_4O_4.K$. Versetzt man eine wässerige Allantoïnlösung mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von Furfurol, der vorher einige Tropfen koncentrirter Salzsäure hinzugefügt wurden, so entsteht eine violette Färbung (SCHIFF, *B.* 10, 774). — Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (LIMPRICHT, *A.* 88, 94). Wird von Quecksilberoxydnitrat noch in sehr verdünnten Lösungen gefällt, nicht aber von $HgCl_2$. (Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar.) — Bleibt eine wässerige Allantoïnlösung bei 30° mit Hefe stehen, so ist schon nach vier Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält NH_3, CO_2, Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (WÖHLER, *A.* 88, 100).

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. — $K.C_4H_5N_4O_3$. *Darstellung.* Man löst Allantoïn in Kalilauge, giebt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (MULDER, *A.* 159, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Essigsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoïn.

$C_4H_6N_4O_3.ZnO$. Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LIMPRICHT). — $2C_4H_6N_4O_3.CdO$ (L.). — Die wässerige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd; aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung $6C_4H_6N_4O_3.5HgO$ als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver ab. Gelöst bleibt die terpentinartige Verbindung $10C_4H_6N_4O_3.3HgO$ (?). Beim Uebergießsen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulverigen Körper $3C_4H_6N_4O_3.2HgO$ über. — Allantoïn wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit $Hg(NO_3)_2$ einen amorphen Niederschlag $4C_4H_6N_4O_3.5HgO$ (LIMPRICHT). — $4C_4H_6N_4O_3.3PbO$. — $6C_4H_6N_4O_3.CuO$. Grüne Krystalle. — $Ag.C_4H_5N_4O_3$. Amorphes Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Wird durch Fällen einer Allantoïnlösung mit $Ag.NO_3$ und NH_3 erhalten (LIEBIG, WÖHLER).

Salpetersaures Allantoïn $C_4H_6N_4O_3.HNO_3$. *Darstellung.* Man übergießst Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (MULDER, *A.* 159, 352). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Methylallantoïn $C_5H_8N_4O_3 = C_4H_5N_4O_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (HILL, *B.* 9, 1090). Man verfährt wie bei der Darstellung von Allantoïn, filtrirt die farblos gewordene Flüssigkeit sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure, in Harnstoff und Methylhydantoïn. — $Ag.C_5H_7N_4O_3$. Kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Allantoïnsäure $C_4H_8N_4O_4 = NH_2.CO.NH.CH(CO_2H)NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei zwei- bis dreitägigem Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge (SCHLIEPER, *A.* 67, 231; MULDER, *A.* 159, 362; PONOMAREW, *Ж.* 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Krystallpulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Allantursäure. $C_4H_8N_4O_4 = CO(NH_2)_2 + C_3H_4N_2O_3$.

Salze: PONOMAREW. — Die Alkalisalze (auch das Ammoniaksalz) entstehen bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Allantoïn in Alkalien. — $NH_4.C_4H_7N_4O_4$. Krystallpulver. — $Na.C_4H_7N_4O_4 + H_2O$. Kleine Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K.C_4H_7N_4O_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt neutral (MULDER). — $Ba(C_4H_7N_4O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_4H_7N_4O_4)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_7N_4O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Glykoluril $C_4H_6N_4O_2 = CO\left<\begin{matrix}NH.C:N.CO.NH_2\\NH.\dot{C}H_2\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoïn (RHEINECK, *A.* 134, 219). $C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_2$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Allantoïn in 30 Thln. kochendem Wasser und setzt allmählich einprocentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefelsäure immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisation) spiefsige Nadeln. In Wasser schwerer löslich als Allantoïn. In heifsem Ammoniak etwas löslicher als in heifsem Wasser. Indifferent. Wird von koncentrirter Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Unzersetzt löslich in koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Hydantoïn und beim Kochen mit Barythydrat in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Hydantoïnsäure. — $Ag_2.C_4H_4N_4O_2$. Wird durch Fällen einer heifsen Glykolurillösung mit $AgNO_3$ und NH_3 in dicken, strohgelben Flocken erhalten.

Allansäure $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoïn, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, *A.* 159, 353). — *Darstellung.* Man übergießt feingeriebenes Allantoïn allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), welche viel NO_2 enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosphäre stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210—220°, ohne zu schmelzen. Reagirt sauer. — $NH_4.C_4H_4N_5O_5$. Prismen. — $Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen. — $C_4H_4N_5O_5.Pb(OH)$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiessig erhalten. Ueberschüssiger Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $2Pb(C_4H_4N_5O_5)_2.5Pb(OH)_2$. — $Ag.C_4H_4N_5O_5 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; löst sich in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4 = CO\left<\begin{matrix}NH.CO\\NH.\dot{C}:N.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln von Allantoïn mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMBDEN, *A.* 167, 39), oder mit

Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, *B.* 8, 1292). $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$. Beim Auflösen von Oxalyldiureïd in Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) (PONOMAREW, *B.* 18, 982). $C_4H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$. — *Darstellung.* Man löst 4 Thle. Allantoïn in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und fügt allmählich und unter Abkühlen eine mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) versetzte, koncentrirte Lösung von 2,5 Thln. $KMnO_4$ hinzu. Aus dem Filtrat wird, durch Neutralisiren mit Essigsäure, saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, *Ж.* 11, 19). — Die freie Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt, bei der Abscheidung aus Salzen, in CO_2 und Allantoxaïdin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Ameisensäure und Biuret. $C_4H_2N_3O_4.K + 2H_2O = CO_2 + CHO_2.K + C_2H_5N_3O_2$. Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Oxalsäure (P., *B.* 18, 983). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydroxonsäure $C_8H_{10}N_6O_7$. — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Alkali erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen beim Versetzen mit Essigsäure in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $(NH_4)_2.C_4HN_3O_4$. Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. — $K.C_4H_2N_3O_4$. Seideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kalten Wassers (EMBDEN). Wird von Essigsäure, in der Kälte, nicht zersetzt. — $K_2.C_4HN_3O_4 + H_2O$. Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_2N_3O_4)_2 + 6H_2O$. Krystallinisch, in kaltem Wasser fast unlöslich. — $Ba.C_4HN_3O_4 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Pb(C_4H_2N_3O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sehr dünne Nadeln. — $Pb.C_4HN_3O_4$. — $Ag.C_4H_2N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_4HN_3O_4$. Gelatinöser Niederschlag.

Der **Monoäthylester** $C_2H_5.C_4H_2N_3O_4$ wird aus dem sauren Silbersalze und Aethyljodid erhalten (PONOMAREW). — Honigartige Masse.

Allantoxaïdin $C_3H_3N_3O_2 + H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.\dot{C}:NH} + H_2O$. *Bildung.* Allantoxansäure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in CO_2 und Allantoxaïdin (PONOMAREW, *Ж.* 11, 47). — *Darstellung.* Man übergiefst allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet H_2S ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von CNH, NH_3 und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze sind aber äufserst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässerigen Allantoxaïdinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein. $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Allantoxaïdin mit Wasser. — $K.C_3H_2N_3O_2$. *Darstellung.* Man löst Allantoxaïdin in Kalilauge und fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_3H_2N_3O_2$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Hydroxonsäure $C_8H_{10}N_6O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von saurem allantoxansaurem Kalium (PONOMAREW, *Ж.* 11, 56). $2C_4H_2N_3O_4.K + 6H = C_8H_8N_6O_7.K_2 + H_2O$. — Die freie Säure wird durch Kochen des Kaliumsalzes mit koncentrirter Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst sich schwer sowohl in kaltem, wie in heifsem Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, entstehen CO_2, NH_3 und wenig CO. Zerfällt bei längerem Kochen mit Bromwasser in CO, CO_2 und Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantoxansäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_8H_8N_6O_7$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_8H_8N_6O_7$. — $K_2.\bar{A}$. Kleine Prismen; löslich in 64—65 Thln. kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Harnstoffderivate der Oxalsäure. 1. **Oxalylharnstoff** (Parabansäure) $C_3H_2N_2O_3 = CO\langle{NH.CO \atop NH.\dot{C}O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit mäfsig starker Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 285) oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WHEELER, *Z.* 1866, 746). $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$. Beim Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, *J.* 1864, 631). In allen diesen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und Letzteres oxydirt sich dann weiter. Alloxantin giebt beim Erwärmen mit Vitriolöl Barbitursäure und Parabansäure (FINCKH, *A.* 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mit HCl und $KClO_3$ (STRECKER, *A.* 118, 156). Beim Kochen von Nitropyruvinureïd mit Bromwasser;

beim Erhitzen von Oxalursäure mit $POCl_3$ (S. 1046) (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 380). Beim Uebergiefsen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit PCl_3 (PONOMAREW, *Bl.* 18, 97). $CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_4 = CO(NH)_2C_2O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erwärmt 6 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verdampft. Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 74). — Man übergiefst Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu (MAGNIER, *Bl.* 22, 56). — Breite Nadeln (monokline Säulen) (SCHABUS, *J.* 1854, 470). 1 Thl. löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 322). Einbasische Säure; die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wasseraufnahme, in oxalursaure Salze über. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff ein. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Parabansäurelösung bleibt, auf Zusatz von NH_3, klar; sowie man aber erwärmt, scheidet sich Calciumoxalat aus. (Empfindliche Reaktion auf Parabansäure, alkylirte Parabansäuren und Thioparabansäuren) (ANDREASCH, *M.* 2, 285). Wird von H_2S nicht angegriffen, aber mit Zink und Salzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin). Verhalten gegen Ammoniak: RUDINSKA, *Ж.* 17, 278.

Hydrat $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$ (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 321). *Darstellung.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35—55°. Zuletzt wird auf 70° erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, *A.* 175, 227). — Grofse Krystalle. 1 Thl. löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und krystallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol. Das trockene Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wässerige Lösung des Salzes geht beim Erwärmen rasch in oxalursaures Ammoniak über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — Na.Ā. — K.Ā. Wird durch Fällen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumalkoholat erhalten. Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursaures Kalium. — $Ag.C_3HN_2O_3$. *Darstellung.* Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol. $AgNO_3$, filtrirt vom Niederschlage ($Ag_2.C_3N_2O_3$) ab, erhitzt das Filtrat auf 80—90° und fällt mit NH_3. Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis ¾ des Niederschlages sich gelöst haben. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man durch NH_3 das Salz $Ag.C_3HN_2O_3$ aus. Dasselbe bildet einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich äufserst leicht in HNO_3 löst. — $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$. Wird durch Fällen von Parabansäure mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in HNO_3.

Parabansaurer Harnstoff $C_3H_2N_2O_3.CO(NH_2)_2$. Vierseitige, rhombische Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Methylparabansäure $C_4H_4N_2O_3 = CO(N_2.H.CH_3)C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Nitrosokreatinin mit Salzsäure auf 100° (DESSAIGNES, *A.* 97, 342; vgl. MÄRCKER, *A.* 133, 315; STRECKER, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (HILL, *B.* 9, 1093). Beim Behandeln von Methylthioparabansäure mit Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 279). Entsteht, neben NH_3, beim Kochen von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit Chromsäuregemisch (E. FISCHER, *A.* 215, 297). Beim Kochen von Theobromin mit Chromsäuregemisch (6,5 g Theobromin, 12 g $K_2Cr_2O_7$, 14 g H_2SO_4, 250 g H_2O) (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 148° (M., H.); 149,5° (HILL). Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. Sublimirt leicht. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, löslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylparabansäure (Cholestrophan) $C_5H_6N_2O_3 = CO.N_2(CH_3)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Kaffeïn mit Salpetersäure (STENHOUSE, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffeïn (ROCHLEDER, *A.* 73, 57). Aus parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3$ und Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 174). Aus Thiocholestrophan und Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 283). — *Darstellung.* Man kocht vier bis sechs Stunden lang ein Gemenge von 30 g Kaffeïn, 42,7 g $K_2Cr_2O_7$, 56,2 g H_2SO_4 und 500 ccm Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird durch sehr häufiges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether erhalten (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 88). — Blättchen; rhombische Krystalle (RUMPF, *M.* 2, 283).

Schmelzp.: 145,5° (MALY, HINTEREGGER). Destillirt unzersetzt bei 275—277° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 202). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (St.); 1 Thl. löst sich bei 20° in 53,4 Thln. Wasser (M., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholisches Natron oder Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Dimethylharnstoff $CO(NH.CH_3)_2$. Die wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker und NH_3 entsteht aber sofort eine Fällung von Bleioxalat. Geht beim Erwärmen mit Wasser und $BaCO_3$ in Dimethyloxamid über (M., H.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge unter Abscheidung von CO_2, Oxalsäure und Methylamin (?) (ROCHLEDER, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt gespalten in CO_2, Oxalsäure und Methylamin (CALM, *B.* 12, 625). Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethoxaluramid. Geht beim Behandeln mit Zn und verdünnter H_2SO_4 in Dimethylglyoxylharnstoff über.

Aethyljodid und Parabansäure $C_9H_{17}NO_5J_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Thl. Parabansäure mit 3—4 Thln. jodhaltigem Aethyljodid und 2 Thln. Alkohol (90%) im Rohr auf 100° (HLASIWETZ, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser entweicht Jod, und es entstehen NH_4J und Oxalsäure. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Oxamid, Jodammonium und Weingeist $2C_9H_{17}NO_5.J_2 + 6NH_3 + 2H_2O = 3C_2O_2(NH_2)_2 + 6C_2H_6O + 2NH_4J$.

Alkylirte Thioparabansäure s. Thioharnstoff.

2. **Oxalursäure** $C_3H_4N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.OH$. *Vorkommen.* Oxalursaures Ammoniak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (SCHUNCK, *J.* 1866, 749). — *Bildung.* Parabansäure geht beim Erwärmen mit Alkalien in Oxalursäure über (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 287). $C_3H_2N_2O_3 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$. Alloxan zerfällt, beim Versetzen mit wenig Blausäure und dann mit Potasche, in CO_2, Oxalursäure und Dialursäure (STRECKER, *A.* 113, 53). $2C_4H_2N_2O_4 + 2KHO = CO_2 + K.C_3H_3N_2O_4 + K.C_4H_3N_2O_4$. Beim Behandeln von Harnstoff mit Aethyloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthylester (HENRY, *B.* 4, 644). $C_2H_5O.C_2O_2.Cl + CO(NH_2)_2 = HCl + C_2H_5O.C_2O_2.NH.CO.NH_2$. — Die freie Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff. $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CO(NH_2)_2$. Beim Erhitzen mit $POCl_3$, zuletzt auf 200°, wird sie in Parabansäure zurück verwandelt (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 367).

Salze: WAAGE, *A.* 118, 30. — $NH_4.C_3H_3N_2O_4$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (LIEBIG, WÖHLER). — $Na.\bar{A}$. Warzen. In Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen KCN und K_2CO_3 (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 90). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15°; in 20 Thln. kochenden Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9°; in 55 Thln. kochenden Wassers. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, feinen Nadeln (L., W.).

Aethylester $C_5H_8N_2O_4 = C_3H_3N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Harnstoff (HENRY, *B.* 4, 644). Aus oxalursaurem Silber und Aethyljodid (GRIMAUX, *Bl.* 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nädelchen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 177—178° (SALOMON, *B.* 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Baryt in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxaluramid. Versetzt man eine Lösung des Esters in heifsem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit $AgNO_3$, so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von parabansaurem Silber $Ag_2.C_3N_2O_3 + H_2O$ (SALOMON).

Cyanursaures Oxamethan (isomer mit Oxalursäureäthylester) $C_{15}H_{24}N_6O_{12} = C_3N_3H_3O_3.3(NH_2.C_2O_2.OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in auf 130° erhitztes Oxamethan ($NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$) (GRIMAUX, *Bl.* 21, 154). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei 155—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit NH_3 einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch scheidet sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von Baryumcyanurat.

3. **Oxaluramid** (Oxalan) $C_3H_5N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* 9, 375). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamethan (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143). $CO(NH_2)_2 + NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_3H_5N_3O_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak (SCHISCHKOW, ROESING, *A.* 106, 255; STRECKER, *A.* 113, 48). $2C_4H_2N_2O_4 + NH_3 + H_2O = C_3H_5N_3O_3$

$+ C_4H_4N_2O_4$ (Dialursäure) $+ CO_2$. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Oxalursäure, Oxalsäure und NH_3. Löst sich in kalter Kalilauge unter Ammoniakentwickelung und Bildung von oxalursaurem Kalium. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser fällbar (STRECKER).

Dimethyloxaluramid $C_5H_9N_3O_3 = C_3H_3(CH_3)_2N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Sublimirt zum Theil unzersetzt.

4. **Oxalantin** (Leukotursäure) $C_6H_6N_4O_6$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEPER, *A.* 56, 2). Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure in der Kälte (LIMPRICHT, *A.* 111, 134). $2C_3H_2N_2O_3 + H_2 = C_6H_6N_4O_6$. Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwer lösliche Zinkverbindung des Oxalantins ab, die man durch H_2S zerlegt. — Kleine, harte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Löst sich leicht in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in NH_3 und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Reducirt bei Siedehitze Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

5. **Oxalyldiureïd** $C_4H_6N_4O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf 125 bis 130° (GRIMAUX, *Bl.* 32, 120). $CO(NH)_2.C_2O_2 + CO(NH_2)_2 = C_4H_6N_4O_4$. — Pulver. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat die Biuretreaktion. Löst sich in koncentrirter Kalilauge unter Bildung von Allantoxansäure $C_4H_3N_3O_4$.

Harnstoffderivate der Malonsäure. 1. **Malonylharnstoff** (Barbitursäure) $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH_2 + 2H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 136). *Bildung.* Aus Dibrombarbitursäure durch HJ oder durch Natriumamalgam (BAEYER). Entsteht, neben etwas Acetbarbitursäure, beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 31, 146). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (FINCK, *A.* 132, 304). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3—4 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, bis die Entwickelung von SO_2 aufhört, und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Barbitursäure (FINCK).

Trimetrische Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exiccator. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitrosobarbitursaures Kalium. Brom erzeugt bei 100° Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin wird Dibarbitursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursaures Ammoniak. Wird beim Kochen mit Kalilauge in Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) und Malonsäure gespalten. Verbindet sich direkt mit Cyan. Zweibasische Säure; liefert vorzugsweise saure Salze. Diese lassen sich durch Vermischen der freien Säure mit Acetaten darstellen.

$NH_4.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Na_2.C_4H_2N_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. — $K.C_4H_3N_2O_3$. Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen; schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Pb.C_4H_2N_2O_3$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu(C_4H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_4H_3N_2O_3$. Flockiger Niederschlag, erhalten bei längerem Stehen einer mit (1 Mol.) NH_3 und $AgNO_3$ versetzten Barbitursäurelösung (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2848). — $CO(NH.CO)_2.CAg_2$. *Darstellung.* Durch Fällen von Barbitursäure mit (2 Mol.) NH_3 und $AgNO_3$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1643). — Amorpher, flockiger Niederschlag. Giebt mit $CH_3.J$ β-Dimethylbarbitursäure.

Cyanid $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O = CO(NH.CO)_2.CH.C(NH).CN + H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in wässerige Barbitursäurelösung (NENCKI, *B.* 5, 886). — Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich bei 240°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Kalilauge, in Cyanuromalsäure $C_4H_6N_2O_4$ über.

Brombarbitursäure $C_4H_3BrN_2O_3 = CO.N_2H_2(C_3HBrO_2)$. *Bildung.* Durch Einwirkung von Metallen (Natriumamalgam, Zink ..) auf Dibrombarbitursäure; beim Verdampfen dieser Säure mit wässeriger Blausäure (BAEYER, *A.* 130, 134). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + HCN = C_4H_3BrN_2O_3 + CNBr$. Alkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in CO_2, Tribromacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure.

$2C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = CO_2 + CO.N_2H_3(C_2Br_3O) + C_4H_3BrN_2O_3$. — Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Einbasische Säure.

$NH_4.C_4H_2BrN_2O_3$. Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in NH_3 in mikroskopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. — $Zn(C_4H_2BrN_2O_3)_2 + 8H_2O$. Grofse Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $6H_2O$ (MULDER, *B.* 12, 2309).

Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO.N_2H_2.C_3Br_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom (BAEYER, *A.* 127, 229). $C_4H_3(NO)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NOBr + HBr$; — $C_4H_3(NO_2)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NO_2Br + HBr$; — $C_8H_6N_4O_6$ (Hydurilsäure) $+ 6Br + H_2O = C_4H_2Br_2N_2O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 4HBr$. — *Darstellung.* Man fügt zu, in Wasser vertheilter, Nitrosobarbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird, und erhitzt dann zum Kochen.

Rhombische Krystalle (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Beim Kochen mit Wasser entsteht Alloxan. $C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + 2HBr$. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Schmilzt unter Entwickelung von Brom. Löst sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber beim Erwärmen mit wässeriger Blausäure in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natriumamalgam erzeugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hydurilsäure und dann Barbitursäure. Schwefelwasserstoff, in wässeriger Lösung, giebt Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$; wässeriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursaurem und dialursaurem Ammoniak. Wässeriges Brom bewirkt Zerlegung in CO_2 und Tribromacetylharnstoff. Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure, CO_2 und Tribromacetylharnstoff. Liefert mit Thioharnstoff sofort Thiopseudoharnsäure $C_5H_6N_4SO_3$, während mit Rhodankalium Rhodanbarbitursäure gebildet wird.

Nitrobarbitursäure (Dilitursäure) $C_4H_3N_3O_5 + 3H_2O = CO(N_2H_2).C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure (BAEYER, *A.* 130, 140). Beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure (BAEYER, *A.* 127, 211; SCHLIEPER, *A.* 56, 24). $C_8H_6N_4O_6 + 2HNO_3 = C_4H_3N_3O_5 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HNO_2 + H_2O$. — Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin. Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpetersäure und HBr. Wird von H_2S nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Amidobarbitursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt theilweise Reduktion zu Nitrosobarbitursäure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die Salze sind äufserst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. (Das Baryumsalz wird nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt). Die Salze explodiren beim Erhitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenntlich, mit der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniaksalzen einen weifsen, mit $AgNO_3$ einen citronengelben Niederschlag und mit $FeSO_4$ eine aus weifsen Nadeln bestehende Fällung.

Salze: BAEYER, *A.* 127, 214. — $NH_4.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. — $Na.C_4H_2N_3O_5 + 2H_2O$. — $K.C_4H_2N_3O_5$. Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnteren Lösungen in Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $K_2.C_4HN_3O_5$. Wird durch Fällen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (SCHLIEPER). — Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und koncentrirter Kalilauge. Geht beim Lösen in Wasser zum Theil in das Salz $K.C_4H_2N_3O_5$ über. Verpufft beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Hinterlässt beim Glühen Kaliumcyanat und Kohle. — $Ca(C_4H_2N_3O_5)_2 + 4H_2O$. — $C_4H_2N_3O_5.BaCl + H_2O$. Wird beim Vermischen einer heifsen Dilitursäurelösung mit $BaCl_2$ in gypsähnlichen Zwillingskrystallen erhalten. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_2 + 8H_2O$. Weifse Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, wird von verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt. — $Fe(C_4H_2N_3O_5)_3 + 9H_2O$. Kleine, hellgelbe Warzen. Explodirt oberhalb 120°. — $Cu(C_4H_2N_3O_5)_2 + 6H_2O$. Blassgrünlicher Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $Ag.C_4H_2N_3O_5 + H_2O$. Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ag_3.C_4N_3O_5$. Fällt beim Versetzen von Dilitursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus.

Nitrosobarbitursäure (Violursäure) $C_4H_3N_3O_4 + H_2O = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle C:N.OH + H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf Hydurilsäure (BAEYER, *A.* 127, 200). I. $C_8H_6N_4O_6 + KNO_2 +$

$2HNO_2 = C_4H_2N_3O_4.K + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 2NO + 2H_2O$. — II. $C_8H_6N_4O_8 + HNO_3 = C_4H_3N_3O_4 + C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit Kaliumnitrit (BAEYER, *A.* 130, 140). Beim Erhitzen von Dilitursäure mit Glycerin oder durch Erwärmen von dilitursaurem Eisen mit Cyankaliumlösung (BAEYER). Beim Versetzen einer wässerigen Alloxanlösung mit Hydroxylamin (CERESOLE, *B.* 16, 1133). $C_4H_2N_2O_4 + NH_3O = C_4H_3N_3O_4 + H_2O$. — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. Glänzende Rhombenoktaëder. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol. Giebt beim Erwärmen mit Chlorkalk Chlorpikrin. Beim Eintragen von Brom in eine koncentrirte Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure, und es scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbitursäure oxydirt. Wird von H_2S oder HJ zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfit entsteht thionursaures Ammoniak. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) auf 100° in CO_2, NH_3 und Nitrosomalonsäure (BAEYER, *A.* 131, 292). Giebt mit Eisenvitriolöl eine tiefkönigsblaue Färbung. Spaltet beim Erwärmen mit koncentrirter HCl Hydroxylamin ab. — Einbasische Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. — $NH_4.C_4H_2N_3O_4$. Dunkelblaue Prismen. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heifsem Wasser viel leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heifse koncentrirte Salzsäure ein, so krystallisirt ein farbloses Salz $2(C_4H_2N_3O_4.KCl) + HCl + 6H_2O$ in Prismen. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Purpurrothe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine rothe Krystalle. — $Ag.\bar{A}$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849).

Nitrosonitrobitursäure (Violantin) $C_8H_6N_6O_9 + 4H_2O = C_4H_3N_3O_5.C_4H_3N_3O_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen der heifsen konzentrirten Lösungen von Nitroso- und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure (BAEYER, *A.* 127, 223). — Gelblichweifses, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Violursäure und Dilitursäure, lässt sich aber unzersetzt aus Eisessig oder Alkohol (von 50%) umkrystallisiren. Unlöslich in Aether. Zersetzt sich bei 120°. Durch H_2S wird Violantin in Dilitursäure und Uramil zerlegt; mit HJ entsteht nur Uramil. Färbt sich mit Ammoniak blau. Giebt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallinischen Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von nitrobarbitursaurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner Niederschlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in seine Bestandtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitursaurem Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

Amidobarbitursäure (Uramil, Murexan) $C_4H_5N_3O_3 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 310). $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4 + HCl$. Beim Kochen von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure (LIEBIG, WÖHLER). $C_4H_4N_3SO_6.NH_4 + HCl + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + NH_4Cl + H_2SO_4$. Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit HJ (BAEYER, *A.* 127, 223). Murexid (s. d.) zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Alloxan (LIEBIG, WÖHLER), NH_3 und Uramil (BEILSTEIN, *A.* 107, 183). — *Darstellung.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem Ammoniak mit HCl zum Kochen. — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit koncentrirter Schwefelsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Alloxan oxydirt. Liefert beim Erhitzen mit Brom Bromamidobarbitursäure. Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit entweicht NH_3. Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in Murexid über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak. Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

Bromamidobarbitursäure(?) $C_4H_4BrN_3O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Uramil mit 6 Thln. Brom auf 85° (E. MULDER, *B.* 14, 1060). — Orangeroth. Unlöslich in $CHCl_3$ und Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt. Schwefelwasserstoff scheidet HBr ab. Ammoniak und Anilin wirken heftig ein.

Rhodanbarbitursäure $C_5H_3N_3SO_3 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.SCN$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung (TRZCIŃSKI, *B.* 16, 1058). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + KSCN = C_5H_2N_3SO_3.K + Br_2$. Man setzt so lange Rhodankalium hinzu, bis die Lösung durch Eisenchlorid geröthet wird, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, trocknet ihn an der Luft und krystallisirt ihn aus heifsem

Wasser um. — Die freie Säure existirt nicht. Beim Versetzen einer koncentrirten Lösung der Salze mit HCl entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in Thiodialursäure $C_4H_4N_2SO_3$, HCN, HSCN u. s. w. zerfällt. Auch beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit verdünnter Kalilauge tritt Spaltung in NH_3 und Thiodialursäure ein. Aus der koncentrirten Lösung des Kaliumsalzes wird durch Weinsäure kein Weinstein gefällt. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium wird Rhodanammonium gebildet. — $NH_4.C_5H_2N_3SO_3$. *Darstellung* und Verhalten wie beim Kaliumsalz (s. o.). — $K.C_5H_2N_3SO_3$. Rhombische Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.C_5H_2N_3SO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Dimethylbarbitursäuren $C_6H_8N_2O_3$. 1. α-Dimethylbarbitursäure $CO(N.CH_3)_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen des Rohproduktes der Einwirkung von PCl_5 auf Malonsäure mit Dimethylharnstoff; aus Cyanacetylchlorid ($CN.CH_2.COCl$) und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetyldimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirbar. Brom wirkt substituirend.

Dimethyldibrombarbitursäure $C_6H_6Br_2N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3Br_2O_2$. *Bildung.* Aus α-Dimethylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, *B.* 12, 467). — Krystallinisch. Schmelzp.: 175—180°.

2. β-Dimethylbarbitursäure $CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus 2,5 Thln. Dimethylmalonsäure, 2,5 Thln. Harnstoff und 2 Thln. $POCl_3$ (THORNE, *Soc.* 39, 545). Aus barbitursaurem Silber und CH_3J (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1643). — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht sublimirbar. Schmelzp.: 265° (THORNE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Dimethylmalonsäure $C_5H_8O_4$.

$Ag_2.C_6H_6N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Rother Niederschlag (C., G., *B.* 15, 2848).

Aethylbarbitursäure $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CH(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Theile Aethylmalonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 190°. Löslich in Wasser und Weingeist.

Bromäthylbarbitursäure $C_6H_7BrN_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CBr(C_2H_5)$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Aethylbarbitursäure mit Wasser und Brom (CONRAD, GUTHZEIT). — Krystallinisch. Leicht löslich in Aether.

Diäthylbarbitursäure $C_8H_{12}N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.C(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus barbitursaurem Silber und Aethyljodid (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Krystallinisch. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Weingeist.

Benzylbarbitursäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Benzylmalonsäure, Harnstoff und $POCl_3$ (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2846). — Prismen. Schmelzp.: 206°. Löslich in kochendem Wasser und leichter in kochendem Weingeist.

Nitrosobenzylbarbitursäure (Nitrosobenzylviolursäure) $C_{11}H_9N_3O_4 = CO(NH.CO)_2.C(NO)(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man kocht violursaures Silber mit Benzylchlorid und Alkohol (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Silberglänzende Schuppen. Schmilzt bei 226° zur rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist. Spaltet bei längerem Kochen mit Kali Benzylmalonsäure ab.

Acetylbarbitursäure $C_6H_6N_2O_4 = CO(NH.CO)_2.CH.CO.CH_3$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und $POCl_3$. Unterscheidet sich von der Barbitursäure durch geringere Löslichkeit in Wasser (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845). $C_4H_4N_2O_3$ (Barbitursäure) + $C_3H_4O_4$ (Malonsäure) = $C_6H_6N_2O_4 + CO_2 + H_2O$. — Pulver; löslich in kochendem Wasser. Liefert mit Bromwasser, schon in der Kälte, Dibrombarbitursäure.

2. **Uramilsäure** $C_8H_9N_5O_7$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefelsäure und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). — *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei gelinder Wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefelsäure scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Reagirt schwach sauer. Geht beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk- und Barytsalzen, dicke, weifse Niederschläge, die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen voluminösen, weifsen Niederschlag $C_8H_5N_5O_1.Ag_4$ (?).

3. **Thionursäure** (Sulfaminbarbitursäure) $C_4H_5N_3SO_6 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.NH.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfit (LIEBIG, WÖHLER,

A. 26, 268). $C_4H_2N_2O_4 + SO_2 + NH_3 = C_4H_5N_3SO_6$. Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure mit Ammoniumsulfit (BAEYER, *A.* 127, 210). — *Darstellung* des Ammoniaksalzes. Man versetzt Ammoniumsulfit mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt langsam zum Kochen und erhält $^1/_2$ Stunde lang im Sieden (L., W.). — Die freie Säure, aus dem Bleisalze mit H_2S erhalten, bildet eine undeutlichkrystallinische Masse, die stark sauer reagirt. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Uramil und Schwefelsäure. Das Ammoniaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. — Zweibasische Säure.

Salze: LIEBIG, WÖHLER. — $(NH_4)_2.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Vierseitige Tafeln und Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Das trockne Salz zerfällt bei 200° in Ammoniumsulfat und Xanthinin. — $Ca.C_4H_3N_3SO_6$. Feine, kurze Prismen. — Das Ammoniaksalz giebt mit $BaCl_2$ einen gelatinösen, in HCl löslichen, Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. — Das Zinksalz bildet citronengelbe, sehr schwer lösliche Warzen. — $Pb.C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$. Wird aus der heifsen Auflösung des Ammoniaksalzes, durch Bleizucker, als gelatinöser Niederschlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

4. **Xanthinin** $C_4H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von thionursaurem Ammoniak über freiem Feuer bis zur Verkohlung. (FINCK, *A.* 132, 298.) $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 = C_4H_3N_3O_2 + (NH_4)_2SO_4$. Beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf 150° (GRIMAUX, *Bl.* 31, 536). $C_5H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_2 + CO_2 + NH_3$. — Weifses Pulver, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.) Wird beim Kochen mit starker Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total zerlegt wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. Die Lösung in schwachem Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion) (GRIMAUX).

$C_4H_3N_3O_2.Ag_2O$. Wird beim Fällen der ammoniakalischen Xanthininlösung mit $AgNO_3$ als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder NH_3 löst.

5. **Dibarbitursäure** $C_8H_6N_4O_5 = CO(NH.CO)_2.C:C(NH.CO)_2.CH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitursäure und Glycerin auf 150° entsteht dibarbitursaures Ammoniak (BAEYER, *A.* 130, 145). $2C_4H_4N_2O_3 = C_8H_6N_4O_5 + H_2O$. — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Säure geht, beim Behandeln, mit Bromwasser bald in Dibromdibarbitursäure über. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph und in Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt.

$NH_4.C_8H_5N_4O_5$. Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in NH_3 und daraus durch Essigsäure fällbar. — $Na_2.C_8H_4N_4O_5 + 2H_2O$. — $K.C_8H_5N_4O_5 + xH_2O$. Gelatinöser Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure $C_8H_4Br_2N_4O_5 + H_2O$. *Bildung.* Dibarbitursäure wandelt sich, beim Behandeln mit Wasser und Brom, in kurzer Zeit in die Verbindung $C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$ um, welche an heifses Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäure abgiebt (BAEYER). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt.

$C_8H_4Br_2N_4O_5.HBr$. Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Dibarbitursäure mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure.

6. **Malobiursäure** (Malonylbiuret) $C_5H_5N_3O_4 = N_3(CO)_2H_3(C_3H_2O_2) = CO(NH.CO)_2.CH.CO.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf 150—170° (BAEYER, *A.* 135, 312). $C_4H_4N_2O_3 + CH_4N_2O = C_5H_4N_3O_4.NH_4$. Beim Kochen von Cyanuromalsäure mit Salzsäure (NENCKI, *B.* 5, 888). $C_6H_6N_4O_4 = C_5H_5N_3O_4 + CNH$. — Wird aus den Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen krystallisirt (in Nadeln) erhalten werden (N.). Geht beim Erhitzen mit Salpetersäure in Nitrobarbitursäure über. Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. Einbasische Säure.

$K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$. Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heifsem Wasser, schwer in kaltem (N.)

7. **Cyanuromalsäure** $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Barbitursäurecyanid in Kalilauge (NENCKI, *B.* 5, 887). $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O = C_6H_6N_4O_4$. — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon an der Luft, rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. — $K.C_6H_5N_4O_4$. Nadeln.

Harnstoffderivate der Bernsteinsäure. 1. **Succinylharnstoff** $C_5H_6N_2O_3 = CO\langle{NH.CO.CH_2 \atop NH.CO.CH_2}$. Die Alkylderivate dieser Verbindung $CO(N_2HR).C_4H_4O_2$ entstehen durch direkte Vereinigung von Alkylcarbimiden mit Succinimid (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 204). $CO.N.CH_3 + NH.C_4H_4O_2 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$.

Methylderivat $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$. Methylcarbimid verbindet sich äufserst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147—148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100°) mit Ammoniak.

Aethylderivat $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(N_2H.C_2H_5)C_4H_4O_2$. *Bildung.* Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen von Succinimid mit Aethylcarbimid. — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, irisirenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen auf 150—160° in Succinimid und Aethylcarbimid. Geht beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Aethylsuccinursäure über.

2. **Succinursäure** (Succincarbaminsäure) $C_5H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf 120—130° (PIKE, *B.* 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 203—205°; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale Zersetzung ein. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heifsem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Vitriolöl. Das Quecksilber- und Silbersalz sind unlöslich.

Methylsuccinursäureamid $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Methylsuccinylharnstoff $CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: 205—207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Aethylsuccinursäure $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Aethylsuccinylharnstoff mit $^1/_3$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O) (MENSCHUTKIN). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5—167°. Zerfällt bei 180—200° in Succinimid, Wasser und Aethylcarbimid. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. — $Ag.C_7H_{11}N_2O_4$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen oder Nadeln.

Amid $C_7H_{13}N_3O_3 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Aus Aethylsuccinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

3. **Succinyldiharnstoff** $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60—70° (CONRAD, *J. pr.* [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Wasser. Löslich in kalter koncentrirter Kalilauge; zerfällt beim Kochen damit in CO_2, NH_3 und Bernsteinsäure.

4. **Amidosuccinursäure** $C_5H_9N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2.CH\langle{NH.CO.NH_2 \atop CO_2H}$. *Darstellung.* Man verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselben in wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) (GUARESCHI, *B.* 10, 1747). — Prismen; fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5,4 Thle. Schmilzt unter Zersetzung bei 137—138°, dabei in Malylureïd übergehend. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Malylureïdsäure.

5. **Malylureïd** $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.CH\langle{NH.CO \atop CO.NH}$ (?). *Bildung.* Durch 12stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 400). Beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (GUARESCHI, *B.* 10, 1748). — Spitze Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230—235°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Malylureïdsäure.

6. **Malylureïdsäure** $C_5H_6N_2O_4 = CO_2H.CH_2.CH\langle{NH.CO \atop CO.NH}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Malylureïd (GRIMAUX) oder Amidosuccinursäure (GUARESCHI) mit Salzsäure. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125—130° (GUARESCHI, *J.* 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215—220°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen die Verbindungen: $C_9H_6Br_6N_4O_6$, $C_9H_4Br_4N_4O_5$, $C_9H_6Br_2N_4O_5$, $C_8H_5BrN_4O_4$, $C_4H_4Br_2N_2O_3$ (GRIMAUX). — $Ba(C_5H_5N_2O_4)_2 + H_2O$. Amorphes Pulver (GRIMAUX). Hält $4H_2O$ (GUARESCHI).

7. **Hexabrommalolakturil** $C_9H_6Br_6N_4O_6$. *Darstellung.* Man erhitzt 24 Stunden lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (GRIMAUX). Glänzende Blättchen (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung in Bromoform, HBr, Oxalsäure u. s. w.

8. **Verbindung** $C_9H_4Br_4N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malylureïdsäure mit Wasser und Brom (GRIMAUX). Entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Malylureïdsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Giebt beim Behandeln mit Kali weder Bromoform noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt bei gelindem Erwärmen ein violettes Salz.

9. **Verbindung** $C_9H_6Br_2N_4O_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom auf 100° (GRIMAUX). — Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hexabrommalolakturil über. $C_9H_6Br_2N_4O_5 + 6Br + H_2O = C_9H_6Br_6N_4O_6 + 2HBr$.

10. **Verbindung** $C_8H_5BrN_4O_4$. *Bildung.* Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Malylureïdsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100° (GRIMAUX). Der Röhreninhalt wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper $C_9H_4Br_4N_4O_5$ ab und verdampft auf $^1/_8$. — Blättchen. Löslich in 15—20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 142°, ohne zu schmelzen. Geht beim Erhitzen mit Brom und Wasser in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

11. **Hydrodibrommalonylharnstoff** $C_4H_4Br_2N_2O_3 = CO\langle{NH.CH(OH) \atop NH - CO -}\rangle CBr_2$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt drei Tage lang 1 Thl. Malylureïdsäure mit 5 Thln. Brom auf 100°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf 70°, vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMAUX). — Hexagonale Tafeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 4—5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 150°. Giebt bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weifsen Niederschlag übergeht. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurrothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und hält vielleicht isoalloxansaures Salz.

12. **Verbindung** $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$. *Bildung.* Bei zweistündigem Erhitzen von 2 Thln. des Körpers $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ (s. Amidobernsteinsäure S. 971) mit 1 Thl. Harnstoff auf 125 bis 130° (GRIMAUX, *Bl.* 38, 68). $C_{32}H_{26}N_8O_{17} + 2CH_4N_2O + 6H_2O = C_{34}H_{40}N_{10}O_{25} + 2NH_3$. — Amorph, gummiartig. Gleicht ganz den Albuminaten. Löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung durch verdünnte Essigsäure als eine dicke Gallerte gefällt. Wird auch durch Mineralsäuren gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschusse der Säure. Wird auch durch Alkalisalze, Metallsalze und Tannin gallertartig gefällt. Versetzt man die Lösung mit Kali oder Natron, so wird sie durch Säuren oder Salze nicht gefällt; giebt man aber Ammoniumsulfat hinzu, so wird sie durch Essigsäure gefällt. Wird die (durch Dialyse gereinigte) Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so hinterbleibt die Verbindung in wasserlöslicher Form. Durch Abdampfen im Wasserbade oder Trocknen der gelatinösen Niederschläge bei 100° verliert die Verbindung die Löslichkeit in Wasser. Die Lösung in Kali giebt mit $CuSO_4$ dieselbe Färbung wie die Albuminate. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° in CO_2, NH_3 und Asparaginsäure.

Auch durch Erhitzen des Körpers $C_{32}H_{26}N_8O_{17}$ im Ammoniakstrome auf 150° entsteht ein der Verbindung $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$ ähnlicher, albuminartiger Körper (GRIMAUX).

Tartronylharnstoff (Dialursäure) $C_4H_4N_2O_4 = CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.OH$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Alloxan $C_4H_2N_2O_4$ mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 276). Beim Behandeln von

Alloxantin mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure $C_4H_2Br_2N_2O_3$ mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, *A.* 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäure enthaltenden, Alloxanlösung koncentrirte Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so scheidet sich dialursaures Kalium ab (STRECKER, *A.* 113, 53). $2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = K.C_4H_3N_2O_4 + K.C_3H_3N_2O_4$ (oxalursaures Kalium) $+ CO_2$. — *Darstellung.* Man stellt nach SCHLIEPER (*A.* 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. mäſsig starker Salzsäure übergieſst und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt. Die Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor noch Kohlensäure entwickeln. Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt von der Harnsäure ab. Andererseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und die noch heiſse Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 l beträgt. Die ausgeschiedene Dialursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER).

Kurze, vierseitige Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft rasch zu Alloxantin. Verbindet sich mit Alloxan sofort zu Alloxantin. Zerfällt beim Erhitzen mit Glycerin auf 150° in Hydurilsäure, NH_3, CO_2 und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet zwei Reihen von Salzen: $Mé.C_4H_3N_2O_4$ und $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Mit Natrium und Baryum sind nur Salze der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten gehen das Ammonium- und Kaliumsalz $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in die Salze $Mé.C_4H_3N_2O_4$ über. Letztere wandeln sich beim Lösen in kochendem Wasser sofort wieder in Salze $Mé_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 70). Die dialursauren Alkalien scheiden, schon in der Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$. *Darstellung.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit H_2S, bei Siedehitze, bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Nadeln. Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heiſsem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wiederholter Krystallisation aus heiſsem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in das Salz $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem Wasser, dabei sofort in $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ übergehend. — $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Salz. $C_4H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_3H_5NO_4 + NH_3 + CO_2$. — Ein Salz $Na.C_4H_3N_2O_4$ konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ in $Na_4.C_{14}H_{14}N_8O_{19}$ über; Letzteres wandelt sich beim Auflösen in Wasser sofort in $Na_2.C_7H_8N_4O_{10}$ um. — $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$. Entsteht beim Versetzen kochendheiſser Lösungen beider Ammoniaksalze $(NH_4)_2.C_7H_8N_4O_{10}$ und $NH_4.C_4H_3N_2O_4$ mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich an der Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel Kaliumcarbonat geht es in das Salz $K.C_4H_3N_2O_4$ über. Dieses Salz wird daher auch direkt aus Alloxan mit Blausäure und K_2CO_3 erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag. Geht, in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz $K_2.C_7H_8N_4O_{10}$ über. — $Ba.C_7H_8N_4O_{10}$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz $Ba(C_4H_3N_2O_4)_2$ existirt nicht.

Dialursaurer Harnstoff $C_4H_4N_2O_4.CH_4N_2O$. *Bildung.* Harnstoff und Dialursäure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, *B.* 6, 1010). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Thiodialursäure $C_4H_4N_2O_3S$ s. Harnsäure.

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ und $+ 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CH.CH\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO$ (?).

Bildung. Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEPER, *A.* 56, 11), wahrscheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird nämlich eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf 170° entstehen Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak, CO_2 und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, *B.* 9, 1102). $6C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$. — $2(C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$. Saures hydurilsaures Ammoniak entsteht, neben CO_2 und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf 150° (BAEYER, *A.* 127, 14). $5C_4H_4N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_5N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O_2$. Beim Erhitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf 110—130°, neben CO_2 und Glycin (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hyduril-

säure reducirt (BAEYER, *A.* 130, 133). — *Darstellung.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxantin auf 170° (MURDOCH, DOEBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binden und aus dem neutralen Ammoniaksalz, durch $CuSO_4$, das Kupfersalz fällen und dieses in heifse Salzsäure eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen (BAEYER, *A.* 127, 15).

Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen, vierseitigen Säulen mit $2H_2O$. Wird aus der koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung durch HCl als Krystallpulver mit $1H_2O$ gefällt. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Wird von reducirenden Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlorhydurilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpetersäure liefert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und Violantin. Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydurilsäure, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). Sehr beständig gegen Alkalien. — Starke zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer Hydurilate; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppelsalze. Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, verschwindet. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen, durch HCl, als kreideweifses, amorphes Pulver gefällt wird, das beim Uebergiefsen mit heifsem Wasser oder mit heifser Salzsäure krystallinisch wird.

Salze: BAEYER, *A.* 127, 18. — $NH_4.C_8H_5N_4O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes durch Essigsäure in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend. — $(NH_4)_2.C_8H_4N_4O_6$. Krystallisirt bei schnellem Erkalten mit $1H_2O$ in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, grofsen Krystallen mit $2H_2O$. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. Starke Säuren (HCl) entziehen dem (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. — $Na_2.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Kleine Prismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). — $Ca(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Kleine glänzende Prismen, unlöslich in Wasser. — $Ca.C_8H_4N_4O_6 + 3H_2O$. Wird aus Hydurilsäure und Calciumacetat als amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ba.C_8H_4N_4O_6 + H_2O$. — $Zn(C_8H_5N_4O_6)_2$. Nadeln. — $Zn.C_8H_4N_4O_6 + 2H_2O$. — $Cu(C_8H_5N_4O_6)_2 + 8H_2O$. Feine gelbe Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth. — $Cu.C_8H_4N_4O_6 + 4H_2O$. Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Niederschlag aus. In warmen, koncentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, wasserfreiem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig; beim Kochen mit Wasser scheidet es Silber aus.

Dichlorhydurilsäure $C_8H_4Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (BAEYER, *A.* 127, 26). — Pulver; sehr schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Zusatz von Wasser in kleinen, rhombischen Krystallen mit $2H_2O$ gefällt. Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung von Chlormetall. — $K_2.C_8H_2Cl_2N_4O_6 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in heifsem Wasser.

Mesoxalylharnstoff (Alloxan) $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ und $+ 4H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle CO$.

Vorkommen. Fand sich in dem bei einem Darmkatarrh abgegangenen Schleime (LIEBIG, *A.* 121, 81). Im Harn eines Herzkranken (?) (LANG, *J.* 1867, 816). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 256), Chlor, Jod (BRUGNATELLI, *A. ch.* 8, 201) oder Brom (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff). Beim Behandeln von Xanthin mit HCl und $KClO_3$ (E. FISCHER, *A.* 215, 310). $C_5H_4N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2 + 4HCl$. — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) mit 8—10 Thln. Wasser von 60—70° und trägt in diese warme Säure allmählich Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure sich aufgelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und filtrirt. Zum Filtrat setzt man nach und nach eine koncentrirte, mit dem gleichen Volmen roher Salzsäure versetzte Zinnchlorürlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von $SnCl_2$ gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte Alloxantin wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man dem Waschwasser etwas Salzsäure zu) und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man rührt es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in Wasser löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf in einer Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpersäure entweicht, und schliefs-

lich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano ist das zuerst erhaltene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden (LIEBIG, *A.* 147, 367).

Krystallisirt beim Abkühlen einer heifsen, wässerigen Lösung mit $4H_2O$ in grofsen Krystallen des triklinen Systems (LANG, GRAILICH, *J.* 1858, 308). Aus heifsen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit $1H_2O$ ab. Das völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beigemengt, so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und giebt ihr einen unangenehmen Geruch. Wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu CO_2 und Parabansäure oxydirt. Beim Erwärmen mit PbO_2 und Wasser entstehen CO_2 und Harnstoff. Zerfällt bei 170° in CO_2, NH_3, CO, Oxalsäure und Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$. Wird bei 260° ziegelroth und geht dann, mit Basen in Berührung, in Isoalloxansäure über. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2, Parabansäure und Alloxantin (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 38, 357). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$, Natriumamalgam) führen das Alloxan zunächst in Alloxantin, dann in Dialursäure über. Sättigt man Alloxanlösung mit SO_2 und kocht dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht thionursaures Ammoniak. Alloxan verbindet sich direkt mit Alkalidisulfiten. Beim Kochen von Alloxan mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird viel saures hydurilsaures Ammoniak gebildet; bei Anwendung einer etwas stärkeren Säure scheidet sich Alloxantin aus, während Dialursäure gelöst bleibt. Zerfällt beim Kochen mit festen Alkalien in Mesoxalsäure und Harnstoff. $C_4H_2N_2O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + CO(NH_2)_2$. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Mykomelinsäure (?). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Violursäure. Ueberschüssiges Kalk- oder Barytwasser erzeugen Niederschläge von Alloxansäuresalzen. Beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker tritt Fällung von Bleimesoxalat ein, während Harnstoff gelöst bleibt. Alloxan giebt mit Eisenoxydulsalzen eine tief indigblaue Färbung. Alloxanlösung, mit Blausäure und K_2CO_3 versetzt, zerfällt in CO_2, dialursaures und oxalursaures Kalium. Beim Vermischen von Alloxan mit Blausäure und Ammoniak werden CO_2, Dialursäure und Oxaluramid gebildet. Beim Erhitzen von Alloxan mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° entstehen Alloxantin, NH_3 und Oxalsäure (HLASIWETZ, *A.* 103, 210). Beim Erhitzen von Alloxan mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 120° wird Tetrachlorpyrimidin $C_4Cl_4N_2$ gebildet. — Verhalten von Alloxan gegen Nikotin, Coniin, Anilin: SCHWARZENBACH, *J.* 1859, 392.

$C_4H_2N_2O_4.HgO + 7H_2O$. Weifses Pulver. Wird durch Lösen von HgO in Alloxan oder durch Fällen von Alloxan mit Quecksilbernitratlösung erhalten. Hält bei 100° $2H_2O$ zurück und färbt sich dabei gelb (DESSAIGNES, *J.* 1857, 364). — $Ag_2.C_4N_2O_4$. Niederschlag (MULDER, *B.* 6, 1014).

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: WUTH, *A.* 108, 41; vgl. GREGORY, *J. pr.* 32, 280. — $C_4H_2N_2O_4 + NH_4.HSO_3 + H_2O$. — $C_4H_2N_2O_4 + NaHSO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Grofse Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser. — $C_4H_2N_2O_4 + KHSO_3 + H_2O$. Grofse Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Methylalloxan $C_5H_4N_2O_4 = CO(N_2H.CH_3).C_3O_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HILL, *B.* 9, 1092). Beim allmählichen Eintragen von 0,907 Thln. $KClO_3$ in ein Gemisch von 2 Thln. Theobromin und 8 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,06) bei höchstens 50° (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108), neben Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 304). — Geht mit Alkalien in Berührung sofort in Methylalloxansäure über. Wird beim Kochen mit Salpetersäure zu Methylparabansäure oxydirt. Wird von H_2S zu Dimethylalloxantin reducirt.

$C_5H_5N_2SO_7.K + H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von Methylalloxan mit $KHSO_3$ (MAY, ANDREASCH). — Grofse, glasglänzende, monokline Säulen.

Dimethylalloxan $C_6H_6N_2O_4 + 2H_2O = CO(N.CH_3)_2.C_3O_3 + 2H_2O = CO\langle{N(CH_3).CO \atop N(CH_3).CO}\rangle C(OH)_2 + H_2O$. *Bildung.* Kaffeïn zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$ in Dimethylalloxan und Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 257). $C_8H_{10}N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_6H_6N_2O_4 + NH_2.CO.NH(CH_3) + 4HCl$. Bei der Oxydation von Amalinsäure mit HNO_3 (FISCHER). — *Darstellung.* Man behandelt Kaffeïn mit $KClO_3$ und Salzsäure vom spec. Gew. = 1,06 und operirt bei höchstens 50°. Durch einen Luftstrom entfernt man das freie Chlor und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum gröfsten Theile abdestillirt und dann im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein Firniss, der, mit Wasser übergossen, nach einer Stunde erstarrt unter Abscheidung von Apokaffeïn. Das Filtrat hiervon giebt beim Stehen im Exsiccator Krystalle von Dimethylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 96). — Sechsseitige Tafeln, die über Schwefelsäure $1H_2O$ verlieren. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol,

gar nicht in Aether. Das entwässerte Dimethylalloxan $C_6H_6N_2O_5$ ist ein blassgelbes Pulver, das sich in Alkohol und Aether löst. Es färbt sich gegen 100° gelbbraun und bildet mit Wasser wieder das krystallisirte Hydrat. Färbt die Haut roth. Giebt mit Eisenvitriol und NH_3 eine intensive Indigfärbung; mit Eisenchlorid und NH_3 entsteht eine braune Lösung. Zersetzt sich bei 100°. Löst $Cu(OH)_2$. Liefert mit H_2S Amalinsäure.

$C_6H_7N_2SO_7K = CO[N(CH_3).CO]_2.C(OH).SO_3K$. Viereckige Tafeln. 1 Thl. löst sich bei 20° in 13.86 Thln. Wasser. Kaum löslich in Alkohol, gar nicht in Aether. Kann aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Giebt mit $FeSO_4$ und NH_3 keine Indigfärbung. Entwickelt mit verdünnter H_2SO_4 langsam SO_2. Ziemlich beständig gegen Alkalien. Giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Ag_2SO_3 (MALY, ANDREASCH).

Alloxansäure. $C_4H_4N_2O_5 = NH_2.CO.NH.CO.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen von Alloxan mit Kalk- oder Barytwasser wird alloxansaures Calcium, resp. Baryum gefällt (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 292). — *Darstellung.* Man zerlegt das Baryumsalz mit einer ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, fällt dann allen Baryt genau aus und verdunstet bei 30—40° (SCHLIEPER, *A.* 55, 263); oder man vertheilt das Bleisalz in Alkohol und zerlegt es durch H_2S (STAEDELER, *A.* 97, 122) (siehe Calciumsalz). — Strahlig-krystallinische Masse. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in Wasser; löslich in 5—6 Thln. Alkohol, schwerer löslich in Aether. Eine alkoholische Lösung der Alloxansäure kann ohne Zersetzung gekocht werden, beim Kochen der wässerigen Lösung tritt aber Zersetzung ein in Allantursäure, Leukotursäure, CO_2 und Hydantoïn. Beim Erwärmen mit HJ wird Hydantoïn gebildet. Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. H_2S ist ohne Einwirkung. Alloxansaurer Baryt zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in mesoxalsauren Baryt und Harnstoff. Beim Kochen desselben mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet. — Starke zweibasische Säure; löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwickelung.

Salze: SCHLIEPER. — $NH_4.C_4H_3N_2O_5$. Monokline Krystalle. Löslich in 3—4 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol; — das neutrale Salz ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure Salz über. — $K.C_4H_3N_2O_5$. Körnig-krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. — $K_2.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. Glasglänzende, eingliedrige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Mg.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Rinden, ziemlich löslich in Alkohol. — $Ca(C_4H_3N_2O_5)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem sauren Ammoniaksalz und $CaCl_2$. — Krystalle; löslich in 20 Thln. Wasser und in Alkohol. Nach STAEDELER (*A.* 97, 120) gewinnt man dieses Salz sehr leicht, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darstellung des Alloxans mit Wasser verdünnt und dann mit viel überschüssiger Kreide versetzt. Aus dem Niederschlage zieht man das Salz durch kochendes Wasser aus. Es verliert über Schwefelsäure $1H_2O$. — $Ca.C_4H_2N_2O_5 + 5H_2O$. Kleine Krystalle. — $Sr.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Nadeln (LIEBIG, WÖHLER). — $Ba(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden. Reagirt sauer. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. — $Ba.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. *Darstellung.* 2 Vol. einer kaltgesättigten, wässerigen Alloxanlösung werden mit 3 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von $BaCl_2$ auf 60—70° erwärmt und dann Kalilauge hinzugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (S.). — Krystallpulver oder, bei langsamer Bildung, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Säuren und Alloxan. Hält bei 120° noch $^1/_2H_2O$ zurück (LIEBIG, WÖHLER). — Aus Alloxan und überschüssigem Baryt entsteht ein kleisteriger Niederschlag, der aufser alloxansaurem, auch bereits mesoxalsaures Baryum beigemengt enthält. — $Zn(C_4H_3N_2O_5)_2 + 4H_2O$. — $2Zn.C_4H_2N_2O_5 + ZnO + 8H_2O$. — $Hg.C_4H_2N_2O_5 + 3H_2O$. — $Pb(C_4H_3N_2O_5)_2 + 2H_2O$. Warzen. Wird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz: $2Pb(C_4H_2N_2O_5) + Pb(C_4H_3N_2O_5)_2 + 7H_2O$ zerlegt. Aus diesem Salz nimmt Wasser das saure Salz auf und hinterlässt als unlösliches Pulver: $Pb.C_4H_2N_2O_5 + H_2O$. — $2Pb.C_4H_2N_2O_5 + Pb(OH)_2$. — $Ni.C_4H_2N_2O_5 + 2H_2O$. — $Cu.C_4H_2N_2O_5 + 4H_2O$. Blaue Warzen; löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Cu.C_4H_2N_2O_5 + Cu(OH)_2$. — $Ag_2.C_4H_2N_2O_5$. Weifser Niederschlag (L., W.).

Methylalloxansäure $C_5H_6N_2O_5 = C_4H_3(CH_3)N_2O_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf Methylharnsäure entsteht Methylalloxan, das, mit Basen in Berührung, in Methylalloxansäure übergeht. Neutralisirt man die salpetersaure Lösung des Methylalloxans mit $CaCO_3$, giebt Alkohol und dann vorsichtig NH_3 hinzu, so fällt das Calciumsalz $Ca.C_5H_4N_2O_5$ (bei 100°) als gelatinöser Niederschlag aus (HILL, *B.* 9, 1092). — Beim Kochen mit Wasser giebt das Calciumsalz Methylamin aus.

Isoalloxansäure $C_4H_4N_2O_5$ (?). *Bildung.* Alloxan wandelt sich bei 260° in ein ziegelrothes Pulver um, das sich in Wasser mit intensiv rother Farbe löst. Mit Alkalien in Berührung, geht es in eine Säure $C_4H_4N_2O_5$ über, welche lauter gefärbte Salze bildet. Aus diesen Salzen wird aber durch Mineralsäure nur die gewöhnliche, farblose Alloxan-

säure abgeschieden (HARDY, *A. ch.* [4] 2, 372). — Das Ammoniaksalz $(NH_4)_2.C_4H_2N_2O_5$ ist roth, in Alkohol unlöslich; — das Kaliumsalz ist blau; — das Silbersalz $Ag_2.C_4H_2N_2O_5$ ist dunkelroth; das Doppelsalz $NH_4.Ag.C_4H_2N_2O_5$ ist blau.

Stellt man Alloxan dar durch Eintragen von Brom in, mit (40—50 Thln.) Wasser angerührte, Harnsäure und verdampft die Lösung im Wasserbade, so scheidet sich ebenfalls rothes Alloxan ab (MAGNIER, *Bl.* 22, 57). Versetzt man die Lösung mit Barytwasser, so fällt ein violetter, wenig beständiger Niederschlag $C_4H_2N_2O_5.Ba$ aus. — Beim Erhitzen von (1 g) Alloxantin oder Hydrodibrommalonylharnstoff mit 100 g Wasser und 2 ccm Ammoniak auf 70° entsteht eine purpurfarbene Lösung, welche mit Baryt denselben violetten Niederschlag liefert, wie das Einwirkungsprodukt aus Brom und Harnsäure (GRIMAUX, *A. ch.* [5] 11, 418).

BAEYER (*Gm.* Supl. 866) hält die Isoalloxansäure für mit Murexid verunreinigte Alloxansäure.

Alluransäure $C_5H_4N_4O_4$ oder $C_5H_6N_4O_5$ (?). *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung gleicher Gewichtstheile Alloxan und Harnstoff im Exsiccator (MULDER, *B.* 6, 1012). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O = C_5H_6N_4O_5$. — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Die Auflösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird von rauchender Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. Mit HJ entsteht Hydantoïnsäure. H_2S ist ohne Wirkung. — Schwache einbasische Säure. — $Ag.C_5H_5N_4O_5 + H_2O$. Krystalle.

Alloxantin $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + 2H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\right\rangle \overline{C.O.C}\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + 3H_2O$ (?). *Bildung.* Bei der Reduction von Alloxan mit H_2S in der Kälte, oder mit Zinnchlorür. $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. Bei kurzem Kochen von Alloxan mit verdünnter Schwefelsäure (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 262). Bei der freiwilligen Zersetzung von salpetersäurehaltigem Alloxan (GREGORY, *A.* 87, 126). Bei der Oxydation der Dialursäure an der Luft. Beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff, Malonsäure und $POCl_3$ (GRIMAUX, *J.* 1878, 361). Durch direkte Vereinigung von Alloxan und Dialursäure (LIEBIG, WÖHLER). $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_4 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$. — *Darstellung.* Durch Behandeln von Alloxan mit Zinnchlorür (s. S. 1055). — Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Das aus dialursaurem Ammoniak mit Salzsäure abgeschiedene Alloxantin soll eine abweichende Krystallform besitzen (L., W., *A.* 26, 280). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Indifferent, reagirt aber sauer. Giebt mit Barytwasser einen charakteristischen, veilchenblauen Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen auf 170° in Hydurilsäure, NH_3, CO, CO_2 und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Alloxan, von Reduktionsmitteln (Natriumamalgam, $SnCl_2$) in Dialursäure übergeführt. Alloxantin scheidet aus Silberlösung sofort Silber aus. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180—190° in Oxalsäure, NH_3, CO und CO_2 (HLASIWETZ, *A.* 103, 216). Beim Erhitzen mit konzentrirter Schwefelsäure auf 120° entstehen Barbitursäure und Parabansäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird saures hydurilsaures Ammoniak gebildet. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Allantursäure. Ammoniakgas, über erhitztes Alloxantin geleitet, erzeugt Murexid. (Alloxantin röthet sich an der Luft durch Anziehung von NH_3.) Eine wässerige Alloxantinlösung, anhaltend mit Ammoniak gekocht, scheidet Uramil ab. Verdunstet man Alloxantin wiederholt mit Ammoniak an der Luft, so geht es schliefslich völlig in oxalursaures Ammoniak über. Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak entstehen Uramil und Alloxan. $C_8H_4N_4O_7 + NH_4Cl = C_4H_5N_3O_3$ (Uramil) $+ C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan) $+ HCl$.

Alloxantinharnstoff $4CO(NH_2)_2 + C_8H_4N_4O_7 + 4H_2O$. Kleine, platte Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699). — Alloxantin verbindet sich nicht mit Harnstoff (MULDER, *B.* 6, 1011).

Methylalloxantin $C_9H_8N_4O_8 + 3H_2O$. *Bildung.* Durch Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von Dialursäure und Methylalloxan (ANDREASCH, *M.* 3, 431). — Dünne, mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Zeigt etwa die gleiche Löslickeit in Wasser wie Alloxantin und giebt auch mit NH_3 und Baryt dieselben Reaktionen.

Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}N_4O_8$. 1. Symmetrisches Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}N_4O_8 + 4H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\NH - CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.N(CH_3)\\CO - NH\end{matrix}\right\rangle CO + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung von Methylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 109). — Dünne Blättchen. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich an der Luft oder beim Erhitzen auf 130° roth. Wird durch NH_3 geröthet. Färbt sich mit Kali oder Barytwasser violett.

2. Unsymmetrisches Dimethylalloxantin $C_{10}H_{10}N_4O_8 + H_2O =$

$CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}\right\rangle CO + H_2O$. *Bildung.* Wird durch Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von Dimethyldialursäure (dargestellt durch Reduktionen von Dimethylalloxan) und Alloxan gefällt (ANDREASCH, *M.* 3, 428). — Mikroskopische, vierseitige, sehr spitze Pyramiden (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether; in heifsem Wasser merklich leichter löslich als Amalinsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen unter Bildung eines violetten Anfluges.

Amalinsäure (Tetramethylalloxantin) $C_{12}H_{14}N_4O_8 = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}\right\rangle C(OH).$ $C(OH)\left\langle\begin{matrix}CO.N(CH_3)\\CO.N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Kaffeïn oder Theobromin mit Chlor oder Salpetersäure (ROCHLEDER, *A.* 71, 1). $2C_8H_{10}N_4O_2 + 6Cl + 3H_2O = C_{12}H_{12}N_4O_7 + 2CN.Cl + 2NH_2.CH_3 + 4HCl$. Bei der Reduktion von Dimethylalloxan durch H_2S (E. FISCHER, *B.* 14, 1912). Durch Zusammenbringen von Dimethyldialursäure und Dimethylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 105). — *Darstellung.* Man trägt in eine 50° warme Lösung von 15 Thln. Kaffeïn in 20 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 45 Thln. Wasser allmählich 7 Thle. $KClO_3$ ein. Die klare Lösung (von Dimethylalloxan) wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, das freie Chlor durch SO_2 zerstört und dann durch H_2S Amalinsäure ausgefällt. Man krystallisirt diese aus kochendem Wasser um (FISCHER, *A.* 215, 258). — Dem Alloxantin ähnliche Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, wenig löslich in heifsem Wasser. Bringt auf der Haut eben solche rothe, übelriechende Flecke hervor wie Alloxantin. Liefert bei der trockenen Destillation Desoxyamalinsäure $C_{12}H_{14}N_4O_4$, neben anderen Produkten. Giebt mit Kali, Natron und Baryt dunkel veilchenblaue Verbindungen. Ammoniakgas färbt Amalinsäure allmählich auch dunkelviolett, und die entstandene Verbindung (Murexoïn) löst sich dann mit purpurrother (Murexid-) Farbe in Wasser. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen mit Wasser in CO_2 und Dimethyloxamid (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 106). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + H_2O + O_3 = 4CO_2 + 2C_2O_2(NH.CH_3)_2$. Mit Eisenvitriol und NH_3 entsteht eine indigblaue Lösung. Reducirt Silberlösung. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Dimethylalloxan und mit Chlorwasser oder mit Chromsäuregemisch Cholestrophan (Dimethylparabansäure). Wird von H_2S, in der Wärme, zu Dimethyldialursäure $C_6H_8N_2O_4$ reducirt, die schon an der Luft wieder in Amalinsäure übergeht (MALY, ANDREASCH). Mit Dimethylalloxan verbindet sich diese Dimethyldialursäure zu Amalinsäure. Mit Ammoniumdisulfit verbindet sich Amalinsäure zu dem Körper $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). Amalinsäure verbindet sich mit Cyanamid zu Cyamidoamalinsäure. Amalinsäure reagirt schwach sauer.

Desoxyamalinsäure $C_{12}H_{14}N_4O_6 = \begin{matrix}CH_3.N\ .\ CO & CO.N.CH_3\\ \dot{C}O\dot{C}H - \dot{C}H\dot{C}O & \\ CH_3.\dot{N}\ .\ \dot{C}O & CO.\dot{N}.CH_3\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Amalinsäure (E. FISCHER, REESE, *A.* 221, 339). — *Darstellung.* Das erhaltene Destillat wird mit 20 Thln. Wasser ausgekocht, dann in verdünnter NH_3 gelöst und die Lösung durch HCl schwach angesäuert. — Krystallinisch. Schmilzt bei 260° unter Bräunung. Destillirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch Dimethylalloxan.

Murexoïn (Tetramethylmurexid?) $C_{12}H_{16}N_6O_6 = C_8(CH_3)_4N_5O_6.NH_4$ (?). *Darstellung.* Man setzt trockene Amalinsäure den Dämpfen von Ammoniakgas und Luft aus (ROCHLEDER, *J.* 1850, 436). — Zinnoberrothe, vierseitige Prismen, an denen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflektiren. Löslich in Weingeist und Wasser. Die wässerige Lösung ist tief purpurroth gefärbt und wird auf Zusatz von Kali, oder auch beim Verdampfen, farblos.

Verbindung $C_{12}H_{15}N_5O_6$ (?). *Bildung.* Beim Stehenlassen einer mit überschüssiger, koncentrirter Ammoniumdisulfitlösung versetzten Amalinsäurelösung (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 503). — Farblose, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

Cyamidoamalinsäure $C_{13}H_{14}N_6O_7$. *Bildung.* Durch Aufkochen einer Lösung von 4 g Amalinsäure und 2 g Cyanamid in 100 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 3, 433). $C_{12}H_{14}N_4O_8 + CN.NH_2 = C_{13}H_{14}N_6O_7 + H_2O$. — Kurze, stark glänzende Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung purpurrother Dämpfe. Langsam löslich in NH_3, viel leichter in Natronlauge; löslich in Mineralsäuren.

Die alkalischen Lösungen reduciren Silberlösung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Oxalsäure.

Allitursäure $C_6H_6N_4O_4$. *Bildung.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEPER, *A.* 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemengt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15—20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwickelung. — Kann als ein Kondensationsprodukt aus Allantursäure $C_3H_4N_2O_3$ und Hydantoïn $C_3H_4N_2O_2$ betrachtet werden. $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_6N_4O_4 + H_2O$ (BAEYER, *A.* 130, 165).

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:

$$CO\langle{NH.CH_2 \atop NH.CO} + H_2O = CO\langle{NH_2 \atop NH.CH_2.CO_2H}$$

Hydantoïn — Hydantoïnsäure.

Dergleichen „Ureïdsäuren" sind im Vorhergehenden bei den entsprechenden substituirten Harnstoffen abgehandelt worden.

Taurocarbaminsäure (Uramidoisäthionsäure) $C_3H_8N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744). Beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130—140° in CO_2, NH_3 und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. — $Ba(C_3H_7N_2SO_4)_2$. Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). — $Ag.C_3H_7N_2SO_4$. Lange, strahlige Krystallbüschel.

Carbamidsulfonessigsäure $C_3H_6N_2SO_5 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergiefsen von je 5 g Thiohydantoïn mit 50 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (ANDREASCH, *B.* 13, 1423). — $K.C_3H_5N_2SO_5$. Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Sulfoessigsäure über. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Harnstoff und Sulfoessigsäure (ANDREASCH, *M.* 4, 131).

Allophansäure $C_2H_4N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2H$. Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in CO_2 und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Alkohol in Verbindung. Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole ist ein Carbaminsäureester: $CO.NH + C_2H_5(OH) = NH_2.CO_2.C_2H_5$. Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über. $NH_2.CO.OC_2H_5 + HNCO = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5$. Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei 160° wieder zu Carbaminsäureester: $NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5(OH) = 2NH_2.CO_2.C_2H_5$ (HOFMANN, *B.* 4, 268). — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie verseift und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohole und Allophansäureamid (Biuret).

Allophansaure Salze: LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Baryumsalz. Sie zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in CO_2, Carbonate und Harnstoff. — $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2$. *Darstellung.* Man lässt den Aethylester mit krystallisirtem Barythydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in NH_3, CO_2 und Cyanat. $Ba(C_2H_3N_2O_3)_2 = Ba(CNO)_2 + 2NH_3 + 2CO_2$. Reagirt alkalisch. Wird selbst durch CO_2, obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat. — Das Kaliumsalz erhält man durch Auflösen des Aethylesters in alkoholischem Kali. Es krystallisirt in Blättchen. — Das Calciumsalz krystallirt und ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_3H_6N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.CH_3$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (RICHARDSON, *A.* 23, 138).

Aethylester $C_4H_8N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 20, 396). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 155). $ClCO_2.C_2H_5 +$

$CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5.HCl$. Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit Harnstoff auf 125° (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 134, 116). $2CO(NH_2)_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + C_2O_2(NH_2)_2 + C_2H_5(OH)$. Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol und Chloressigester (SAYTZEW, *A.* 135, 230) oder mit Chlorameisenester (WILM, *A.* 192, 244). $2ClCO_2.C_2H_5 + 2KCNO + 3C_2H_6O = 2KCl + C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + 2CO_3(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aethylcarbonsulfid (DEBUS, *A.* 82, 255). $2C_2H_5O.CO.S.S.CO.OC_2H_5 + 4NH_3 = 2C_2H_3N_2O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + 2S$. — *Darstellung.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 ccm Alkohol (von 65° GAY-LUSSAC), giebt verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht zwei Tage lang am Kühler (AMATO, *J.* 1873, 749).

Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; sehr wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters von Carbaminsäureester). Schmelzp.: 190—191° (AMATO). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. Geht beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Aethylamin wirkt aber nicht ein (HOFMANN, *B.* 4, 265). — Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. SCHIFF, *B.* 11, 834.

Propylester $C_5H_{10}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_7$. Blättchen. Schmelzp.: 150—160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und besonders in Alkohol (CAHOURS, *J.* 1874, 834).

Isoamylester $C_7H_{14}N_2O_3 = C_2H_3N_2O_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in Isoamylalkohol (SCHLIEPER, *A.* 59, 23). Beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisoamylester) (HOFMANN, *B.* 4, 267). — Schuppen. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Glykolester $C_4H_8N_2O_4 = C_2H_3N_2O_3.C_2H_4.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Glykol (BAEYER, *A.* 114, 159). $C_2H_6O_2 + 2CNOH = C_4H_8N_2O_4$. — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Cyanursäure und Glykol (?). Wird von Baryt oder alkoholischem Kali in CO_2, Harnstoff und Glykol zerlegt: es gelingt nicht, die Zersetzung bei der Bildung von Allophansäure aufzuhalten.

Glycerinester $C_5H_{10}N_2O_5 = C_2H_3N_2O_3.C_3H_5(OH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in Glycerin (BAEYER, *A.* 114, 157). $C_3H_5(OH)_3 + 2CNOH = C_5H_{10}N_2O_5$. — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

Allophansäureamid (Biuret) $C_2H_5N_3O_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—170° (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). $2CO(NH_2)_2 = C_2H_5N_3O_2 + NH_3$. Beim Erhitzen von Allophansäureester mit Ammoniak auf 100° (HOFMANN, *B.* 4, 264; HUPPERT, DOGIEL, *B.* 4, 475). Beim Einleiten von Cyansäure in geschmolzenen Harnstoff (FINCKH, *A.* 124, 336). $CO(NH_2)_2 + CNOH = C_2H_5N_3O_2$. Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, *B.* 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$. Bei der Einwirkung von NH_3 auf Tribromacetylharnstoff (BAEYER, *A.* 130, 154). $CO(N_2H_3).CO.CBr_3 + NH_3 = C_2H_5N_3O_2 + CHBr_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Harnstoff auf 150—170° und zieht durch kaltes Wasser das Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat mit H_2S und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, umkrystallisirt. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei 150° so lange Chlor auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, *Z.* 1867, 693). — Nach WEITH (*B.* 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit PCl_3 auf 100° erwärmt.

Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. 1 Thl. Biuret löst sich in 80,25 Thln. Wasser bei 0°; in 64,93 Thln. bei 15°; in 2,22 Thln. bei 106° (HOFMANN). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Cyanursäure. $3C_2N_3H_5O_2 = 2C_3H_3N_3O_3 + 3NH_3$. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 120—130° Ammoniak (resp. NH_4J) und etwas Methylamin (HERZIG, *M.* 2, 405). Durch Natriumhypobromit werden aus Biuret zwei Atome Stickstoff ausgetrieben (HERZIG). Wird beim Kochen mit Baryt in CO_2, NH_3 und Harnstoff zerlegt (FINCKH). Verbindet sich bei 120° mit Salzsäuregas; wird aber bei 160—170° über Biuret HCl geleitet, so entstehen NH_3, Cyanursäure, Harnstoff, CO_2 und Guanidin (FINCKH). I. $2C_2H_5N_3O_2 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO(NH_2)_2$. II. $C_2H_5N_3O_2 = CO_2 + CH_5N_3$. Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteristische, zwiebelrothe Färbung ein, die bei viel

Kupfersalz tief violett wird (Biuretreaktion). Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. S. 936.

Verbindungen des Biurets. $Ag_2.C_2H_3N_3O_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer Lösung von (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.) $AgNO_3$ mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, *B.* 7, 287). — Weifser Niederschlag; zersetzt sich äufserst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen Cyansilber. Leicht löslich in Salpetersäure und NH_3. — $2C_2H_5N_3O_2.HCl$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über Biuret bei 120° (FINCKH). — Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Cyanursaures Biuret $C_5H_8N_6O_5 = C_2H_5N_3O_2(CNHO)_3$. Wurde von HERZIG (*M.* 2, 411) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Biuret (aus Harnstoff) erhalten und schied sich zuerst aus, als das rohe Biuret aus viel Wasser umkrystallisirt wurde. — Nadeln. Entwickelt mit NaBrO zwei Atome Stickstoff, ebenso beim Erhitzen mit Barythydrat auf 160° zwei Moleküle NH_3.

Hydroxylbiuret $N(OH)(CO.NH_2)_2$ (?) s. S. 1028.

Triäthylbiuret $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cyanuräther mit Baryt (LIMPRICHT, HABICH, *A.* 109, 104; NENCKI, *B.* 9, 1011). $(CO.N.C_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$. — Dickes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Aethylcarbimid und Diäthylharnstoff. $N(C_2H_5)(CO.NH.C_2H_5)_2 = CO.NC_2H_5 + CO(NH.C_2H_5)_2$.

Trigensäure (Aethylidenbiuret) $C_4H_7N_3O_2 = NH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 296; HERZIG, *M.* 2, 398). $3CNOH + C_2H_4O = C_4H_7N_3O_2 + CO_2$. Man lässt das Produkt stehen, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, dann wird es mit mäfsig starker Salzsäure ausgekocht. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Reagirt schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation CO_2, viel NH_3 (resp. carbaminsaures Ammoniak) und eine sehr kleine Menge Collidin $C_8H_{11}N$ (H.). Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° entweicht sämmtlicher Stickstoff als NH_3. Wird von Natriumhypobromitlösung fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt sehr heftig ein und erzeugt Cyanursäure; noch glatter erfolgt diese Reaktion durch Erhitzen von Trigensäure mit Bromwasser auf 160°. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 120—130° entsteht viel Ammoniak (resp. NH_4J), CO_2 und eine sehr kleine Menge Methylamin. — $Ag.C_4H_6N_3O_2$. Pulveriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

Amylidenbiuret $C_7H_{13}N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2(CH.C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Cyansäure (BAEYER, *A.* 114, 164).

Aethenylbiuret $C_4H_5N_3O_2 = NH\langle{CO.N \atop CO.NH}\rangle C.CH_3$ = Acetoguanamid (S. 939).

Propenbiuret $C_5H_7N_3O_2 = C_2H_3N_3O_2.C_3H_4$ (?). *Bildung.* Aus Akroleïn und Cyansäure (MELMS, *B.* 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

Carbonyldibiuret $C_5H_8N_6O_5 = (C_2H_4N_3O_2)_2.CO$. *Bildung.* Aus Biuret und viel $CO.Cl_2$ bei 60° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, NH_3, Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3, Cyanursäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit $COCl_2$ auf 140° entstehen Cyanursäure und Salzsäure. $C_5H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_3N_3H_3O_3 + 2HCl$. — $C_5H_8N_6O_5.3HgO$. *Bildung.* Beim Fällen einer heifsen und verdünnten Lösung von Carbonyldibiuret mit $Hg(NO_3)_2$. — Voluminöses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

Imidobiuret $NH_2.C(NH).NH.CO.NH_2$ s. Dicyandiamidin.

Biuretdicyanamid $C_4H_9N_7O_2 = NH[CO.NH.C(NH).NH_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Acetylharnstoff mit $2^1/_2$ Thln. Guanidincarbonat auf 110—150°, bis die Masse fest wird (RASINSKI, *J. pr.* [2] 27, 157). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht. — Amorph. Gleicht dem Ammelin. Leicht löslich in Mineralsäuren und Natronlauge, aber nicht in NH_3. Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze schon durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit Silberoxyd. Giebt nicht die Biuretreaktion (mit $CuSO_4$ + NaOH).

Acetallophansäure-Aethylester $C_6H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Allophansäureester und Acetylchlorid, im Rohr, bei 100° (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 273). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol.

Glykolylallophansäure $C_4H_6N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der **Monoäthylester** $C_6H_{10}N_2O_5 = CO_2H.NH.CO.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$ dieser Säure entsteht, neben

Allophansäureester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chloressigester mit dem neun- bis zehnfachen Volumen Alkohol (von 90%) (SAYTZEW, *A.* 135, 229). $2KCNO + Cl.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = KCl + K.C_4H_4N_2O_5.C_2H_5$. Das abgeschiedene Chlorkalium wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten werden $^9/_{10}$ abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält dadurch zwei Schichten; in der oberen ist etwas Allophansäureester enthalten. Die untere Schicht giefst man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allophanester ab und versetzt das Filtrat, unter guter Kühlung, mit verdünnter Schwefelsäure. Den ausgeschiedenen Monoäthylester bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit H_2S. — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in Alkohol, CO_2, NH_3 und Glykolsäure.

$Ba(C_6H_9N_2O_5)_2$. Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

Thioallophansäure $C_2H_4N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.SH$. **Aethylester** $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_2H_5$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester $ClCO.SC_2H_5$ (aus $COCl_2$ und $C_2H_5.SH$) mit Harnstoff auf 80—90° (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, in Mercaptan und Biuret. Wird von Baryt in Mercaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Mercaptan und Diphenylbiuret.

Isoamylester $C_7H_{14}N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Harnstoff (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 251). — Kleine, atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von NH_3 in $C_5H_{11}.SH$ und Biuret zerlegt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in CO_2, Harnstoff und $C_5H_{11}.SH$.

Acetylderivat $C_9H_{16}N_2SO_3 = NH(C_2H_3O).CO.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Thioallophansäure-Isoamylester und Acetylchlorid, im Rohr, bei 100° (SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 253). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Harnstoff und Aldehyde. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, so entsteht meist ein Diureïd, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureïd, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureïde in Tetrureïde und Hexureïde über (H. SCHIFF, *A.* 151, 186). Die Aldehydureïde sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen, noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen die Ureïde in ihre Komponenten: Harnstoff und Aldehyde.

Aethylidenharnstoff $C_3H_6N_2O = CO\langle{NH \atop NH}\rangle CH.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absolutem Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 154°. Fängt bei 160° an sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird von koncentrirten Säuren schon in der Kälte gespalten. Zerfällt bei 160—180° in NH_3, Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ und Oxytrialdin. $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_{11}NO$.

Dichloräthylidenharnstoff $C_3H_4Cl_2N_2O = CO(NH)_2.CH.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Dichloraldehyd und wässeriger Harnstofflösung (SCHIFF). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Chloralharnstoff (JACOBSEN, *A.* 157, 246). 1. Verbindung $C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, koncentrirter Harnstofflösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol.

2. Verbindung $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben der ersten Verbindung, bei Anwendung höchst koncentrirter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst ab; entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°.

Beide Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien.

3. Verbindung $C_3H_5Cl_2N_3O = NH_2.CO.NH.C(NH).CHCl_2$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 10 g Harnstoff mit 12 g Chloralhydrocyanid auf 105° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1069). — Kleine Nadeln. Sehr beständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und Vitriolöl; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Oenanthodiureïd $C_9H_{20}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Ist nur im frischen Zustande etwas in Alkohol löslich. Schmilzt unter Zersetzung bei 166°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid und Oenanthoxaldin. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht gespalten in Harnstoff und Oenanthol.

Diönanthotriureïd $C_{17}H_{36}N_6O_3 = (CO.N_2H_2)_3(C_7H_{14})_2H_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.: 162°. Kaum löslich. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3, Cyanursäure und Hydrönanthamid: $3C_{17}H_{36}N_6O_3 = 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_2(C_7H_{14})_3$. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Harnstoff und Oenanthol zerlegt.

Erwärmt man das Di- oder Triureïd mit Oenanthol auf dem Wasserbade, so entstehen **Oenanthotetrureïd** und **Oenanthohexureïd**. Das Tetrureïd $C_{25}H_{52}N_8O_4$ ($= 4CH_4N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O$) ist ein amorphes, gelbes Pulver; Schmelzp.: 155°. — Das Hexureïd $C_{41}H_{84}N_{12}O_6$ ($= 6CH_4N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O$) ist eine hornige Masse, die bei 150° geschmolzen erscheint. — Tetr- und Hexureïd sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether. Beim Benetzen mit Wasser schwellen sie auf.

Akroleïnharnstoff $C_4H_6N_2O = CO.N_2H_2.C_3H_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Akroleïn (LEEDS, *B.* 15, 1160). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mäſsig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Nach SCHIFF entsteht bei dieser Reaktion **Akryldiureïd** $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_3)_2.C_3H_4$. *Bildung.* Aus Akroleïn und koncentrirter wässeriger Harnstofflösung (SCHIFF; vgl. *B.* 15, 1393). — Kleine Nadeln.

Acetylenharnstoff $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_2)_2.C_2H_2$. Existirt in zwei Modifikationen. Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure, so scheiden sich bald weiſse Nadeln ab (SCHIFF, *A.* 189, 157). Dieselben sind in 333 Thln. Wasser von 15° löslich; viel leichter in heiſsem. Das Filtrat der weiſsen Krystalle hinterlässt beim Eindampfen die gelbe Modifikation (BÖTTINGER, *B.* 11, 1787). Erhitzt man Harnstoff mit Glyoxal auf 100° und behandelt den Rückstand mit Wasser, so bleibt die gelbe Modifikation ungelöst zurück (SCHIFF). Beide Modifikationen entstehen auch bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. koncentrirter Glyoxallösung mit 2 Vol. einer koncentrirten Lösung von Harnstoff in Blausäure (von 50%) auf 90—100° (BÖTTINGER, *B.* 10, 1923). Es scheidet sich hierbei die weiſse Modifikation als Krystallpulver ab, während die Mutterlauge beim Eindampfen gelbe Blättchen der anderen Modifikation hinterlässt. Acetylenharnstoff entsteht auch beim Erhitzen von 10 Thln. Trichlormilchsäure mit 6 Thln. Harnstoff und 20—30 Thln. Wasser (PINNER, *B.* 17, 1999). $CCl_3.CH(OH).CO_2H = CO_2 + HCl + CCl_2 : CH(OH) = CHCl_2.CHO$ und $CHCl_2.CHO + 2CO(NH_2)_2 = CHCl_2.CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O = CHO.CH(NH.CO.NH_2)_2 + 2HCl = C_2H_2(NH.CO.NH)_2 + H_2O + 2HCl$. Erhitzt man Trichlormilchsäure mit Harnstoff, ohne Zusatz von Wasser, so entsteht, neben Acetylenharnstoff, ein unlösliches Pulver $C_3H_4Cl_2N_2O$ (Dichlorvinylharnstoff?) (P.). — Die gelbe Modifikation ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heiſsem löst sie sich nur sehr allmählich. Die heiſse, wässerige Lösung ist intensiv gelb gefärbt. Durch längeres Kochen mit Wasser geht die gelbe Modifikation in die weiſse über. Dasselbe erfolgt durch Lösen in mäſsig starken Säuren (HCl, H_2SO_4) (BÖTTINGER, *B.* 11, 1785); vielleicht entstehen daher die gelben Blättchen nur durch eine Verunreinigung der weiſsen Modifikation. — Acetylenharnstoff (die weiſsen Nadeln) giebt mit Quecksilberoxydnitrat einen weiſsen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppelsalz. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. Bei anhaltendem Kochen mit Barytwasser entstehen CO_2, NH_3 und wenig Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 auf 125° im Rohr in CO_2, NH_3 und Harnstoff.

Schwefelderivate des Harnstoffes.

Thioharnstoff (Sulfoharnstoff) $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Schmelzen von Rhodanammonium (REYNOLDS, *A.* 150, 224). $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$. Beim Behandeln von Persulfocyansäure mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, *A.* 154, 39). $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (BAUMANN, *B.* 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer koncentrirten wässerigen

Cyanamidlösung mit überschüssigem, gelbem Schwefelammonium (BAUMANN, *B.* 8, 26). $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$. — *Darstellung.* Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emaillirten Eisenschalen, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwickelung von NH_3, H_2S und CS_2 erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingießsen von kaltem Wasser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unverändertes Rhodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisirt man aus heifsem Wasser um (CLAUS, *A.* 179, 113).

Dicke, rhombische (HINTZE, *J.* 1884, 462) Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beigemengt, so krystallisirt er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 172° (CLAUS, *A.* 179, 141); 167° (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 364). Geschmolzener und wieder erstarrter Thioharnstoff zeigt den konstanten Schmelzp.: 149° (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,450 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). 1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 13). Fast unlöslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. — Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt sofort beim Uebergiefsen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrigäther (CLAUS, *A.* 179, 129). (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff.) Thioharnstoff giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigäther. (Gewöhnlicher Harnstoff wird, in alkoholischer Lösung, von salpetriger Säure nicht angegriffen.) Bei mehrstündigem Erhitzen für sich auf 160—170° wird Thioharnstoff in Rhodanammonium zurück verwandelt (VOLHARD). Bei längerem Erhitzen auf 170—180° tritt Spaltung in Rhodanguanidin und thiokohlensaures Ammoniak ein. $5CS(NH_2)_2 = 2CH_5N_3.CHSN + (NH_4)_2.CS_3$. Beim Erhitzen mit Kali im Rohr auf 100° entstehen CO_2, NH_3, H_2S und Rhodankalium. Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von Ag_2S, und die Lösung hält Harnstoff. $CS(NH_2)_2 + Ag_2O = CO(NH_2)_2 + Ag_2S$. Quecksilberoxyd, in eine kalte, wässerige Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. $CS(NH_2)_2 = CN.NH_2 + H_2S$. Ebenso wirken Bleioxyd u. s. w. (vgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Findet das Entschwefeln in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids das polymere Dicyandiamid erhalten (HOFMANN, *B.* 2, 605).

Der Wasserstoff der Amidgruppen im Thioharnstoff kann in derselben Weise durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. Beim Kochen von Thioharnstoff mit Acetessigester entstehen Alkohol und Thiomethyluracil $C_5H_6N_2OS$ (S. 1072). Bleibt eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff mit Acetessigsäureäthylester und einigen Tropfen HCl stehen, so entsteht ein unbeständiger, krystallisirter Ester, aus welchem, durch Verseifen mit alkoholischem Kali das Salz $K_2.C_6H_7N_2SO$ (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72) hervorgeht (BEHREND, *B.* 19, 219). Aus Thioharnstoff und Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ entsteht Thioharnstoffchlorid $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$. Beim Kochen einer wässerigen Thioharnstofflösung mit Brombrenzweinsäure werden Sulfuvinursäure (S. 1071), Cyanamid und HBr gebildet. Ebenso entstehen aus Thioharnstoff und Dibrombernsteinsäure ganz glatt Fumarsäure und Cyanamid (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 79). $C_4H_4Br_2O_4 + CS(NH_2)_2 = C_4H_4O_4 + CN.NH_2 + 2HBr + S$. Mit Aldehyden vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. Verhalten gegen Natriumamalgam: BERNTHSEN, *A.* 192, 55.

Thioharnstoff verbindet sich mit (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend leicht Additionsprodukte. Die Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallchloriden verhalten sich nicht wie blosse Additionsprodukte (s. die Verbindung mit Cu_2Cl_2). Aus der Verbindung $2CH_4N_2S.AgCl$ erhält man mit Aethyljodid das gummöse Additionsprodukt $CH_4N_2S.AgJ + CH_4N_2S.C_2H_5Cl$, welchem durch Alkohol die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5Cl$ entzogen wird. Mit Aethyljodid entsteht aus $CH_4N_2S.AgJ$ die gummöse Masse $CH_4N_2S.C_2H_5J + AgJ$, die sich unzersetzt in Alkohol löst, von Wasser aber in AgJ und $CH_4N_2S.C_2H_5J = NH_2.C(NH).SC_2H_5.HJ$ zerfällt (RATHKE, *B.* 17, 308).

Verbindungen mit Säuren. $CH_4N_2S.HNO_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte wässerige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). — Krystalle (REYNOLDS). — Nitrat $(CH_4N_2S.HNO_3)_2$ s. S. 1066. — $CH_4N_2S.HCl$. Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure dargestellt werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und $SnCl_2$) mit H_2S zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). — $CH_4N_2S.HJ$. Tafelförmige Platten (GLUTZ).

Chlorid $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine koncentrirte alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* 179, 139). Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorjod oder von $CCl_3.SO_2Cl$ auf eine alkoholische Lösung von Thio-

harnstoff (GOWAN, *J. pr.* [2] 33, 188). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel. Unlöslich in Aether. Liefert mit verdünnter HNO_3 das Nitrat $(CH_4N_2S.NO_3)_2$. Mit KJ entsteht das Jodid $(CH_4N_2S)_2.J_2$.

Bromid $(CH_4N_2S)_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine koncentrirte alkoholische Lösung von (1 Mol.) Thioharnstoff (CLAUS). — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird von Natriumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige Spaltung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid?). $(CH_4N_2S)_2Br_2 = CH_4N_2S + CN.NH_2 + S + 2HBr$.

Jodid $(CH_4N_2S)_2.J_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben des Chlorides $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ mit KJ und etwas Alkohol (GOWAN, *J. pr.* [2] 33, 192). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Lange Prismen. Löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, unter Abgabe von Jod. Auch beim Erwärmen mit verdünnter HCl wird Jod frei. Alkalien spalten Schwefel ab.

Nitrat $(CH_4N_2S.NO_3)_2$. *Bildung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Nitrates $CH_4N_2S.HNO_3$. Entsteht auch bei der Einwirkung von KNO_3 oder verdünnter HNO_3 auf eine koncentrirte wässerige Lösung des Chlorides $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ (GOWAN, *J. pr.* [2] 33, 190). — Prismen. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und in verdünnter HNO_3. Verliert, beim Erwärmen mit Wasser, Schwefel.

Verbindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). — $2CH_4N_2S.3HgO + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Quecksilbernitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser. — $2CH_4N_2S + Ag_2O + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus Thioharnstoff und $AgNO_3$, in Gegenwart von etwas freier Salpetersäure. — Nadeln. Sehr unbeständig.

Verbindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, *B.* 9, 172; CLAUS, *B.* 9, 226; RATHKE, *B.* 17, 307. — $2CH_4N_2S + ZnCl_2$. Prismen; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (M.). — $2CH_4N_2S + CdSO_4$. Kurze, dicke Prismen (M.). — $2CH_4N_2S + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag; äufserst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $4CH_4N_2S + HgCl_2$. Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). — $CH_4N_2S + HgJ_2$ (M.) — $CH_4N_2S + Hg(CNS)_2$. Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HgS, Blausäure und Dicyandiamid. $CH_4N_2S.Hg(CN)_2 = HgS + 2HCN + CN.NH_2$ (NENCKI, *B.* 6, 598). — $2CH_4N_2S + PbCl_2$. Nadeln (CLAUS, *A.* 179, 132). — $CH_4N_2S.Pb(CNS)_2$ (CLAUS). — $CH_4N_2S.TlSO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beständig (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 146). — $2CH_4N_2S + SnCl_2$ (M.). — $(CH_4N_2S)_2.HCl.PtCl_2$. *Darstellung.* Aus Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht im feuchten Zustande (R.). — $(CH_4N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). — $2CH_4N_2S + CuSO_4$. Farblose Nadeln oder Prismen (PRÄTORIUS). — $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$. Entsteht beim Digeriren von Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2; beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Kupferblech und HCl, wobei das Kupfer sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung löst. Entsteht, neben Thioharnstoffchlorid, beim Versetzen einer kochenden Lösung von Thioharnstoff mit einer verdünnten Kupferchloridlösung (RATHKE, *B.* 17, 299). — Grofse, tetragonale, farblose Krystalle. Löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch HCl, KCl u. s. w. gefällt. Reagirt deutlich alkalisch. Wird von H_2S sehr schwer zersetzt, spaltet aber beim Erwärmen mit NH_3 leicht Cu_2S ab. — Dieses und die nachfolgenden Salze sind offenbar keine blofsen Additionsprodukte. Das Kupferchlorürsalz absorbirt z. B. kein Kohlenoxyd. Aus Thioharnstofflösung, Cu_2O und CO_2 entsteht ein lösliches Carbonat, das Cu_2O hält, obgleich kein kohlensaures Kupferoxydul bekannt ist. Auch aus metallischem Kupfer und Thioharnstofflösung entsteht, an kohlensäurehaltiger Luft, das Carbonat. — $2CH_4N_2S + Cu_2Cl_2 + H_2O$. Fällt beim Versetzen einer kalten, verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit wenig $CuCl_2$ nieder. Kann auch durch Zusammenbringen von Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2 und etwas HCl bereitet werden (RATHKE, *B.* 17, 301). Mikroskopische Nadeln; völlig unlöslich in Wasser. — $4CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$. Entsteht durch Zusammenbringen der beiden Salze $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ und $2CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ (R.). Glänzende platte Nadeln. Zerfällt durch Wasser wieder in die beiden Salze. — $5CH_4N_2S + Cu_2(SO_4)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich allmählich aus beim Eintröpfeln von $CuSO_4$ in eine kalte Thioharnstofflösung. Entsteht auch beim Versetzen des Salzes $6CH_4N_2S + Cu_2Cl_2$ mit verdünnter Schwefelsäure (RATHKE, *B.* 17, 301; vgl. PRÄTORIUS). Seideglänzende, platte Nadeln. — $2CH_4N_2S + AgCl$. Nadeln, löslich in Salzsäure. Verhalten gegen Aethyljodid siehe S. 1065. — $6CH_4N_2S + Ag_2.C_2O_4$ (CLAUS). — $2CH_4N_2S + AuCl$. Monokline Krystalle (RATHKE, *B.* 17, 306).

Additionsprodukte des Thioharnstoffes. **Thioharnstoff und Methyljodid**

$CH_4N_2S.CH_3J = JC(NH_2)_2.SCH_3$ (?). *Bildung.* Thioharnstoff und Methyljodid verbinden sich, bei längerem Stehen in der Kälte, leicht und vollständig (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit Silberoxyd AgJ und einen stark basischen Körper $[CH_4N_2S.CH_3(OH)]$ (?). Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz ab, die beim Erhitzen HgJ_2 und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $(CH_4N_2S.CH_3Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Krystalle.

Thioharnstoff und **Aethylbromid** $CH_4N_2S.C_2H_5Br$. *Bildung.* Aus Thioharnstoff, Aethylbromid und Alkohol bei 100° (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Täfelchen. Entwickelt schon bei 100° schwefelhaltige Produkte.

Thioharnstoff und **Aethyljodid.** a. Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5J$ (CLAUS, *B.* 8, 41; BERNTHSEN, KLINGER). Entsteht auch aus $2CH_4N_2S.AgCl$ und Aethyljodid (RATHKE, *B.* 17, 308). — Undeutliche Krystalle. Aeufserst unbeständig. Giebt mit Ag_2O einen stark basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksilber mit Aethylsulfid und daneben Cyanamid. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Mercaptan. Auch beim Kochen mit Ammoniak entweicht Mercaptan, daneben entstehen NH_4J und Guanidinsalz (RATHKE). $NH_2.C(NH).S.C_2H_5.HJ + NH_3 = C_2H_5.SH + CH_5N_3.HJ$. — $(CH_4N_2S.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rhombische Tafeln.

b. Verbindung $2CH_4N_2S + C_2H_5J$. Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung $CH_4N_2S.C_2H_5J$. Lässt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge, unter Abgabe übelriechender Schwefelkörper (CLAUS, *B.* 8, 41).

Thioharnstoff und **Benzylchlorid** — s. Benzylalkohol.

Thioharnstoff und **Acetylchlorid** $CH_4N_2S.C_2H_3OCl$. *Bildung.* Wird aus den Komponenten bei 40° gebildet (CLAUS, *B.* 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioharnstoff gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem Thiohydantoïn (S. 1070).

Trichloressigsäure und **Thioharnstoff:** CLAUS, *B.* 9, 228.

Oxalsäurediäthylester und **Thioharnstoff.** $C_8H_{18}N_4S_2O_4 = 2(CH_4N_2S) + C_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (NENCKI, *B.* 7, 780). — Monokline Krystalle. Wird durch kochendes Wasser rasch in die Komponenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestandtheile, bei 150°.

Alkylderivate des Thioharnstoffes. **Methylthioharnstoff** $C_2H_6N_2S = NH_2.CS.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Methylsenföl und NH_3 (ANDREASCH, *M.* 2, 277). — Prismen. Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — Das Hydrojodid $C_2H_6N_2S.HJ$ bildet grofse Blätter; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter 100° und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von AgJ und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes. Mit Silberoxyd entstehen AgJ und Methylcyanamid (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 11, 493).

Isomer mit dem Additionsprodukt von CH_3J an Thioharnstoff.

Dimethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = CS(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Methylsenföl und Methylamin (ANDREASCH, *M.* 2, 277). — Dicker Syrup.

Aethylthioharnstoff $C_3H_8N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Nadeln. Aeussert löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 113° (HOFMANN, *B.* 18, 2788). Wird in wässeriger oder alkoholischer Lösung durch PbO und HgO leicht entschwefelt: es bilden sich Triäthylmelamin $[CN.NH(C_2H_5)]_3$ und Schwefelmetalle (HOFMANN, *B.* 2, 602).

Diäthylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = CS(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl und Aethylamin; beim Erhitzen des Aethylthiocarbaminsäuresalzes $NH.C_2H_5.CS_2.N(C_2H_5)H_3$ mit Alkohol im Rohr auf 110—120° (HOFMANN, *B.* 1, 26). $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 = CS(NH.C_2H_5)_2 + H_2S$. — Krystalle. Schmelzp.: 77°. Zerfällt bei der Destillation mit P_2O_5 in Aethylamin und Aethylsenföl. Jod wirkt auf eine heifse alkoholische Lösung dieses Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Aethylsenföl (RUDNEW, *Ж.* 10, 191). Geht beim Behandeln mit HgO in Diäthylharnstoff $CO(NH.C_2H_5)_2$ über. Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Aethylamin, so entsteht Triäthylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 601).

Triäthylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylsenföl und Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2754). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 205°. Siedet unzersetzt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von kochender Natronlauge nicht

verändert, entwickelt aber, beim Schmelzen mit Kali, Aethylamin und Diäthylamin. Giebt mit P_2O_5 Aethylsenföl.

Teträthylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CS[N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Triäthylharnstoff mit Aethyljodid auf 100° (GRODZKI). — Flüssig. Siedep.: 216°; spec. Gew. = 0,9345 bei 15°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren. Starke Base; bläut Lackmuspapier und treibt NH_3 aus. Sehr beständig. Wird von Natronlauge nicht verändert; beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin. Rauchende Salzsäure ist, in der Kälte, ohne Wirkung. Entwickelt mit P_2O_5 kein Senföl. — Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt und ist in Wasser löslich. Natronlauge scheidet aus demselben den Teträthylthioharnstoff ab.

Methyläthylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Methylamin und Aethylsenföl (HOFMANN, *B.* 1, 27). — Krystallinisch. Schmelzp.: 54°.

Isopropylthioharnstoff $C_4H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Isopropylsenföl und NH_3 (JAHN, *M.* 3, 168). — Blättchen. Schmelzp.: 157°.

Diisopropylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = CS(NH.C_3H_7)_2$. Feine verfilzte Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 161° (JAHN).

Butylthioharnstoff $C_5H_{12}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH_2$. 1. Mit normalem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 79° (HOFMANN, *B.* 7, 512).

2. Mit Isobutyl. Krystalle. Schmelzp.: 93,5° (HOFMANN, *B.* 7, 511).

3. Mit sekundärem Butyl. Krystalle. Schmelzp.: 133° (HOFMANN, *B.* 7, 513).

4. Mit tertiärem Butyl. Grofse, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 165° (RUDNEW, *Ж.* 11, 179).

Ditertiärbutylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = CS[NH.C(CH_3)_3]_2$. *Bildung.* Aus Trimethylcarbinamin und Butylsenföl (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes $NH(C_4H_9).CS_2N(C_4H_9)H_3$ (aus Trimethylcarbinamin und CS_2) mit Alkohol (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 162°.

Isoamylthioharnstoff $C_6H_{14}N_2S = NH(C_5H_{11})CS.NH_2$. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798).

Hexylthioharnstoff $C_7H_{16}N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_{13})$. *Darstellung.* Aus Normalhexylsenföl und alkoholischem Ammoniak (FRENTZEL, *B.* 16, 746). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°.

Dihexylthioharnstoff $C_{13}H_{28}N_2S = CS(NH.C_6H_{13})_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des dithiocarbaminsauren Salzes $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$ (FRENTZEL). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 40°.

Oktylthioharnstoff $C_9H_{20}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH_2$. Mit sekundärem Oktyl (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 114° (JAHN, *M.* 3, 173; vgl. *B.* 8, 804). In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Allylthioharnstoff (Thiosinamin) $C_4H_8N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Allylsenföl mit wässerigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, *A.* 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, *J.* 1855, 656); rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, *J.* 1856, 586; MÜLLER, *A.* 52, 9). Schmelzp.: 74° (WERTHEIM, *A.* 52, 53). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloïden, Cyan, Aethyljodid u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit HgO oder PbO, in H_2S und Allylcyanamid (Sinamin). Beim Erwärmen mit Silbernitratlösung wird Allylharnstoff gebildet. — $C_4H_8N_2S.2HCl$ (?). Trocknes Thiosinamin absorbirt fast 2 Mol. Salzsäuregas (WILL, *A.* 52, 11). — $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$. Käsiger Niederschlag, löslich in Essigsäure (WILL). — $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag (WILL). — $C_4H_8N_2S.AgNO_3$. Weifser Niederschlag, scheidet beim Kochen mit Wasser Ag_2S ab (LOEWIG, WEIDMANN, *Berz. Jahresb.* 21, 360).

Bromid $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1867, 42). — Gelbliche, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit AgCl nur ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch Ag_2O werden aber beide Bromatome entzogen. — $(C_4H_8N_2S.Br_2)_2.PtCl_4$. Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid $C_4H_8N_2S.Br(OH)$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Silberoxyd (MALY, *Z.* 1867, 44). — Reagirt stark alkalisch. Giebt mit HCl das Chlorobromid.

Chlorobromid $C_4H_8N_2S.BrCl$. *Bildung.* Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. In Wasser äufserst leicht löslich. — $(C_4H_8N_2S.BrCl)_2.PtCl_4$. Orangeglänzende Blättchen, kaum löslich in heifsem Alkohol. —

$C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr_3$. Dunkelpurpurrother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit $AuCl_3$ erhalten.

Jodid $C_4H_8N_2S.J_2$. Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (MALY, *Z.* 1869, 258).

Chlorojodid $C_4H_8N_2S.ClJ$. *Bildung.* Aus dem Jodid und AgCl (MALY). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid $C_4H_8N_2S(CN)_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, *Z.* 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürcyansilber $C_4H_8N_2S.JCN + AgCN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und Cyansilber (MALY). — Weifsgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Thiosinaminäthyljodid $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Aethyljodid (WELTZIEN, *A.* 94, 103; MALY, *Z.* 1869, 259). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$ ist ein Syrup, das Platindoppelsalz gelb, undeutlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminisoamyljodid $C_4H_8N_2S.C_5H_{11}J$. Grofse, zerfliefsliche Krystalle (M.).

Aethylallylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Aethylamin (HINTERBERGER, *A.* 83, 346). — Syrupartig. Zerfällt beim Erwärmen mit $Pb(OH)_2$ in H_2S und Aethylallylcyanamid. — $(C_6H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorallylthioharnstoff $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Chlorallylsenföl $C_3H_4Cl.NCS$ und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—91°.

Bromallylthioharnstoff $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Bromallylsenföl und NH_3 (HENRY, *B.* 5, 188). — Schmelzp.: 110—111°.

Diäthylallylthioharnstoff $C_8H_{16}N_2S = N(C_2H_5)_2.CS.NH.C_3H_5$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und Allylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Lange, nadelförmige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 55°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Benzol.

Crotonylthioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = NH(C_4H_7).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Crotonylsenföl und NH_3 (HOFMANN, *B.* 7, 516). — Krystalle. Schmelzp.: 85°.

Angelylthioharnstoff $C_6H_{12}N_2S = NH(C_5H_9).CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Angelylsenföl und NH_3 bei 100° (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991). — Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Aethylenthioharnstoff $C_3H_6N_2S = CS\langle{NH \atop NH}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung von Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser (HOFMANN, *B.* 5, 242). $C_2H_4(NH_2)_2 + CS_2 = CS(NH)_2.C_2H_4 + H_2S$. Beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendiamin (HOFMANN). $C_2H_4(NH_2)_2(CNSH)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_4) + NH_4.SCN$. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt äufserst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $2C_3H_6N_2S.3HgCl_2$. — $2C_3H_6N_2S.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag. — $(C_3H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schwerlösliche Nadeln.

Aethylendithioharnstoff (Imidocarbaminthiosäure-Aethylenester) $C_4H_{10}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_2H_4 = [NH_2.C(NH)S]_2C_2H_4$. *Bildung.* Das Hydrobromid $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$ entsteht beim Kochen von Thioharnstoff mit Alkohol und Aethylenbromid (ANDREASCH, *M.* 4, 142). — Zerfällt, beim Behandeln mit HCl und $KClO_3$, in Harnstoff und Aethandisulfonsäure $C_2H_4(SO_3H)_2$. — $C_4H_{10}N_4S_2.2HCl$. Kugelförmig vereinigte Drusen aus feinen Nädelchen bestehend. — $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$. Lange, breite Prismen. Löslich in kaltem Wasser, weniger in Weingeist.

Diallyläthylendithioharnstoff $C_{10}H_{18}N_4S_2 = [NH(C_3H_5).CS.NH]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit etwas überschüssigem Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 234). — Bräunliches, dickes Oel von widerlichem Geruche. Mischt sich mit Alkohol und $CHCl_3$.

Trimethylenthioharnstoff $C_4H_8N_2S = CH_2\langle{CH_2.NH \atop CH_2.NH}\rangle CS$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylendiaminrhodanid $C_3H_6(NH_2)_2(CNSH)_2$ auf 140° (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 233). Man löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit $HgCl_2$, zerlegt den, in Wasser vertheilten, Niederschlag durch H_2S und verdampft die Lösung. Der Rückstand wird in $CHCl_3$ gelöst und die Lösung durch Ligroïn gefällt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in warmer Natronlauge.

Säurederivate des Thioharnstoffes. **Acetylthioharnstoff** $C_3H_6N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* 6, 599). Beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 147). — Prismen. Schmelzp.: 165° (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Die wässerige Lösung giebt beim Erwärmen mit $Hg(CN)_2$ einen Niederschlag von HgS und hält Acetylharnstoff (NENCKI, LEPPERT). $CS.N_2H_3(C_2H_3O) + H_2O = H_2S + CO.N_2H_3(C_2H_3O)$. — $C_3H_6N_2SO.2HCl.PtCl_4$. Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. — $2C_3H_6N_2SO.CuS_4$ (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak, in eine Lösung von Acetylrhodanid $C_2H_3O(SCN)$ in absolutem Aether geleitet, scheidet, nach MIQUEL (*Bl.* 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und CS_2 löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

Glykolylthioharnstoff (Thiohydantoïn) $C_3H_4N_2SO = CS\left\langle\begin{matrix}NH.CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right. = NH:C\left\langle\begin{matrix}S-CH_2\\NH.CO\end{matrix}\right.$ (LIEBRMANN, LANGE, *A.* 207, 132). *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure (VOLHARD, *A.* 166, 383; MALY, *A.* 168, 133). $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_2O).HCl$. Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff (MULDER, *B.* 8, 1264; MALY, *B.* 10, 1853). $NH_2.C_2H_2ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_2O + NH_4Cl$. Beim Verdunsten von Thioglykolsäure mit wässeriger Cyanamidlösung (ANDREASCH, *B.* 13, 1422). $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$. — *Darstellung.* Man kocht ein Gemisch von Chloressigsäure und Thioharnstoff mit Alkohol (CLAESSON, *B.* 10, 1352). Das freie Thiohydantoïn wird aus der salzsauren Verbindung durch Zusatz von Alkalien abgeschieden.

Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich gegen 200°. Chlor, in mit Wasser angerührtes Thiohydantoïn eingeleitet, bewirkt totale Zerlegung und Bildung von Essigsäure, Harnstoff, H_2SO_4 und HCl (CLAUS, *B.* 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte Lösung von Thiohydantoïn in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken $C_3H_4N_2SO_2 + H_2O = CS\left\langle\begin{matrix}NH.CH(OH)\\NH.CO\end{matrix}\right. + H_2O$ gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, *B.* 13, 788). — Brom erzeugt mit Thiohydantoïn Dibromthiohydantoïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet (CLAUS). $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO.NH_2 + NH_4.SCN$. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Thioglykolsäure und Dicyandiamid (ANDREASCH, *B.* 12, 1385). $CS.N_2H_2(C_2H_2O) + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$. Wird beim Kochen mit Wasser und PbO oder HgO nicht entschwefelt. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Senfölessigsäure $CS.NCH_2.CO_2H$. Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf 140° entsteht Senfölessigsäureester (CLAUS). $C_3H_4N_2SO + 2C_2H_5(OH) + C_2H_5Br = CS.NCH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2O + NH_4Br$. Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, Carbamidosulfonessigsäure (S. 1060). Verbindet sich sich leicht mit Säuren und Salzen.

$C_3H_4N_2OS.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht unzersetzt (V.; M.). — $(C_3H_4N_2OS.HCl)_2.PtCl_4$. Spiefsige Blättchen (VOLHARD). — $C_3H_2N_2OS.Ag_2$ (ANDREASCH, *B.* 12, 972).

Dibromthiohydantoïn $C_3H_2Br_2N_2SO = CS\left\langle\begin{matrix}NH.CBr_2\\NH.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoïn (MULDER, *B.* 8, 1263; KRAMPS, *B.* 13, 789). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich bei 130—140°, ohne zu schmelzen.

(Iso-)Nitrosothiohydantoïn $C_3H_3N_3SO_2 = CS\left\langle\begin{matrix}NH\\N(NO)\end{matrix}\right\rangle C_2H_2O = NH:C\left\langle\begin{matrix}S-C:N.OH\\NH.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser übergossenes, Thiohydantoïn (MALY, *B*, 12, 967). — Gelblichweifses, schweres Pulver. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure anf 115° nach der Gleichung: $C_3H_3N_3SO_2 + 5H_2O = CO_2 + H_2S + 2NH_3 + NH_2.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure) (ANDREASCH, *M.* 6, 822). Giebt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Nitrosoreaktion. Wird durch Zinn und Salzsäure wesentlich in Glycin und Thioharnstoff zerlegt (ANDREASCH, *M.* 6, 825). $C_3H_3N_3SO_2 + H_6 = C_2H_5NO_2 + CH_4N_2S$. Auch mit HJ entsteht Glycin.

Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, aus denen bisher keine Nitrosothiohydantoïnsäure isolirt werden konnte. Die Lösung von Nitrosothiohydantoïn in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelschwarzbraun. Zerfällt beim Kochen mit überschüssigem Baryt in Nitrosothioglykolsäure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. — $C_3H_3N_3SO_2.Ba(OH)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit $BaCl_2$. — Gelbe Blätter, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit Wasser einen Theil des Baryts ab und geht in eine barymärmere rothe Verbindung über. — $C_3H_2N_3SO_2.Ag + Ag_2O$. Dunkelbraunrother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoïn und Harnstoff $C_4H_8N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CH_4N_2O.HCl$. *Bildung.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$ und Thioharnstoff in Alkohol bei 60—70° (KRAMPS, *B.* 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Auflösen in Wasser, in Thiohydantoïn und Harnstoff.

Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff $C_6H_{12}N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CO(NH.CH_3)_2.HCl$. *Bildung.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff $NH(CH_3).CO.N(CH_3)(C_2H_2ClO)$ in Alkohol bei 70—80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff zerlegt.

Thiohydantoïnsäure $C_3H_6N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H = NH:C(NH_2).S.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Man erhitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässeriger Lösung) und Thioharnstoff (MALY, *A.* 189, 380). $ClCH_2.CO_2Na + CS(NH_2)_2 = NaCl + NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$. — Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoïnsäure in Thiohydantoïn über. Umgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoïn, etwas Thiohydantoïnsäure.

Methylthiohydantoïn $C_4H_6N_2SO = NH:C\langle{S \text{———} CH_2 \atop N(CH_3).CO}$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylthioharnstoff mit Chloressigsäure und Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 840). Die freie Salzsäure wird durch NH_3 abgestumpft. — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Thioglykolsäure.

Isonitrosoderivat $C_4H_5N_3SO_2 = C_4H_5N_2SO(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von Methylthiohydantoïn (ANDREASCH, *M.* 6, 842). — Pulver. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien.

Allylthiohydantoïn $C_6H_8N_2SO = NH:C\langle{S \text{———} CH_2 \atop N(C_3H_5).CO}$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen der koncentrirten Lösungen gleicher Moleküle Allylthioharnstoff und Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 2, 777). Entsteht auch in kleiner Menge bei mehrtägigem Stehen einer mit Thioglykolsäure versetzten Lösung von Allylcyanamid (ANDREASCH). — *Darstellung.* Das salzsaure Salz wird mit Ag_2O behandelt, oder man neutralisirt es genau mit NaOH, verdampft im Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit schwachem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. — Kleine, gelbliche Krystallwarzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser. — $C_6H_8N_2SO.HCl$. Nadeln oder gelblichgrüne, drusenförmig vereinigte, glasglänzende Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Reagirt sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in NH_4Cl und ein Oel (Allylsenfölessigsäure ?).

Imidocarbamin-β-Thiomilchsäure $C_4H_8N_2SO_2 + 2H_2O = NH:C(NH_2)S.CH_2.CH_2.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Thioharnstoff mit β-Jodpropionsäure und etwas Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 832). Man versetzt das Produkt mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, lässt einige Stunden kalt stehen, presst dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — Lange Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175—176°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Wird von $KClO_3 + HCl$ in Harnstoff und β-Propionsulfonsäure umgewandelt. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und β-Thiomilchsäure.

Sulfuvinursäure $C_4H_4N_2O_2S + 2H_2O = CH.CO.CO.S.C(NH_2).NH + 2H_2O$. *Bildung.* Das Hydrobromid dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen einer koncentrirten wässerigen Thioharnstofflösung (2 Mol.) mit (1 Mol.) Dibrombrenztraubensäure (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 74). I. $C_3H_2Br_2O_3 + CS(NH_2)_2 = C_3H_2O_3 + CN.NH_2 + 2HBr + S$. — II. $C_3H_2O_3 + CS(NH_2)_2 = C_4H_4N_2O_2S + H_2O$. Man verdunstet die vom Schwefel abfil-

trirte Lösung, krystallisirt das ausgeschiedene Hydrobromid aus heifser, wässeriger Bromwasserstoffsäure um und zerlegt es durch (1 Mol.) Alkali.

Schiefe rhombische Tafeln oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, sondern erst bei 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, wenig in warmem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Reducirt, in der Kälte, FEHLING'sche Lösung; beim Erwärmen wird ein metallischer Kupferspiegel gebildet. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Wird durch Kochen mit HgO oder PbO nicht verändert; bei längerem Kochen mit koncentrirter Natronlauge entsteht etwas Schwefelnatrium. Reagirt stark sauer; löst sich leicht in Alkalien. Verbindet sich mit Säuren.

$Mg(C_4H_3N_2O_2S)_2$. Undeutliche Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Rhombische Blättchen und Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in Wasser.

$C_4H_4N_2O_2S.HCl$. Krystalle. — $C_4H_4N_2O_2S.HBr$. Krystalle. — $C_4H_4N_2O_2S.HNO_3 + H_2O$. Lange Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid oder Hydrobromid.

Thiomethyluracil $C_5H_6N_2OS = CS\langle{NH.C{\equiv}CH_3 \atop NH.CO{-}CH}\rangle$ (?). *Bildung.* Bei allmählichem Erhitzen gleicher Gewichtstheile von Thioharnstoff und Acetessigester auf 150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72). $CS(NH_2)_2 + C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_5H_6N_2OS + C_2H_5(OH) + H_2O$. — Unregelmäfsig gezackte, rhombische Blättchen (durch Fällen der Lösung in Alkalien durch Säuren). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in heifsem Wasser. Wird durch Metalloxyde, Jod u. s. w. nicht entschwefelt. — $Ag_2.C_5H_4N_2OS$. Amorpher, gelblicher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösuug der Substanz mit $AgNO_3$.

Oxalylthioharnstoff (Thioparabansäure). Es sind nur Alkylderivate dieses Körpers bekannt.

Methylthioparabansäure $C_4H_4N_2SO_2 = CS\langle{NH \atop N(CH_3)}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff und kocht das gefällte Cyanid mit koncentrirter Salzsäure (ANDREASCH, *M.* 2, 277). $[NH_2.CS.NH(CH_3)](CN)_2 + 2H_2O + 2HCl = C_4H_4N_2SO_2 + 2NH_4Cl$. — Hochgelbe, sehr dünne Blättchen. Schmelzp.: 105°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Erwärmen mit Silbernitratlösung Methylparabansäure.

Dimethylthioparabansäure (Thiocholestrophan) $C_5H_6N_2SO_2 = CS(N.CH_3)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von s-Dimethylthioharnstoff und Kochen des gefällten Cyanids mit koncentrirter Salzsäure (ANDREASCH). — Chromgelbe, sechsseitige, monokline Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 112,5°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; die Lösung reagirt neutral. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge quantitativ in Oxalsäure und Dimethylthioharnstoff gespalten. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ werden CO_2, H_2S und Dimethyloxamid gebildet. Wandelt sich beim Kochen mit Silberlösung glatt in Cholestrophan um.

Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure) $C_6H_6N_2SO_2 = CS\langle{NH{-}{-}CO \atop N(C_3H_5).CO}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoffcyanid mit verdünnter Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 260). $C_4H_8N_2S(CN)_2 + 2H_2O + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + C_6H_6N_2SO_2$. — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Barytwasser in Oxalsäure und Thiosinamin. $C_6H_6N_2SO_2 + 2H_2O = C_2H_2O_4 + C_4H_8N_2S$. Giebt beim Erwärmen mit Silberlösung zunächst Ag_2S und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff $C_6H_6N_2O_3$. Wendet man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen Ag_2S, Silberoxalat und Allylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_3H_5)$.

Thiosuccinursäure $C_5H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.C_4H_4O_2(OH)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf 140° (PIKE, *B.* 6, 1105). — Gelbliches Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.: 210,5—211°. Unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

Citrakonthiocarbaminsäure $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, *B.* 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°.

Isothioallophansäureester $C_4H_8N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken (PEITZSCH, *B.* 7, 896). $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + CS(NH_2)_2 = C_4H_8N_2SO_2 + CO + HCl$. — Rhombische Prismen (aus Alkohol).

Thiobiuret $C_2H_5N_3SO + H_2O = NH_2.CO.NH.CS.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Amidodicyansäure mit $(NH_4)_2S$ (WUNDERLICH, *B.* 19, 452). $NH_2.CO.NH.CN + H_2S = C_2H_5N_3SO$. — Stäbchen oder breite Nadeln. Wird von ammoniakalischer Silberlösung in H_2S und Amidodicyansäure zerlegt. Giebt mit $CuSO_4$ einen weifsen Niederschlag.

Thioharnstoffderivate mit Säureresten. **Dithioallophansäureester** $C_4H_8N_2S_2O = NH_2.CS.NH.CO.SC_2H_5$. Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358). $2CNSK + C_2H_6O + 2HCl = C_4H_8N_2S_2O + 2KCl$. Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid $C_2H_5O.CS.NH_2$, neben wenig Thiourethan $NH_2.CO.SC_2H_5$. — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine heifse, konzentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit koncentrirter HCl, so dafs noch etwas KSCN unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom KCl verdunstet man auf etwa $^1/_6$ und wäscht die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie aus Aetheralkohol um.

Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—175°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 160° in CO_2, COS, NH_4. SCN, Schwefel u. s. w. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° entstehen Alkohol und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = C_2H_6O + 2CS(NH_2)_2$. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und Mercaptan. $C_4H_8N_2S_2O + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + CS(NH_2)_2 + C_2H_5(SH)$. Barythydrat bewirkt in der Kälte Spaltung in Mercaptan, CO_2 und Thioharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + Ba(OH)_2 = C_2H_5(SH) + BaCO_3 + CS(NH_2)_2$. Beim Kochen mit Anilin entstehen Mercaptan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff. $C_4H_8N_2S_2O + 2C_6H_5.NH_2 = C_2H_5.SH + CS(NH_2)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Thiodicyandiamidin $NH_2.CS.NH.C(NH_2)NH$. Siehe Cyanamid.

Thioharnstoff und Aldehyde. **Aethylidenthioharnstoff** $C_3H_6N_2S = CS(NH)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei 100° (REYNOLDS, *Z.* 1871, 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanammonium.

Diäthylidenthioharnstoffammoniak $C_5H_{11}N_3S = CS.N_2(C_2H_4)_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen ziemlich koncentrirter wässeriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak (NENCKI, *B.* 7, 162). $CH_4N_2S + 2C_2H_4O.NH_3 = C_5H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit ververdünnten Säuren in Aldehyd, NH_3 und Thioharnstoff.

Oenanthodithioureïd $C_9H_{20}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylensenföl $(N.CS)_2.C_7H_{14}$.

Selenharnstoff $CH_4N_2Se = CSe(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von 1 Thl. Cyanamid in 50 Thln. Aether, namentlich in Gegenwart einer kleinen Menge NH_3 (VERNEUIL, *Bl.* 41, 599). Die ausgeschiedene Masse wird aus Wasser umkrystallisirt. — Krystalle. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, gegen 200° unter starker Zersetzung. Wasser löst bei 19° 10,7 %; bei 18° löst absoluter Alkohol 2,88 % und Aether 0,56 %. Oxydirt sich, in salzsaurer Lösung, an der Luft zu Oxytriselenharnstoff.

Selenharnstoffchlorid $CH_4N_2SeCl_2$. 1. Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$. *Bildung.* Man löst 5 g Selenharnstoff in 75 ccm Wasser und einem Tropfen Salzsäure, giefst 10 ccm Salzsäure hinzu und filtrirt sofort in ein flaches Gefäfs. Hierbei scheidet sich salzsaurer Oxytriselenharnstoff aus, den man nach 12 Stunden abfiltrirt (VERNEUIL, *Bl.* 43, 58). $3CH_4N_2Se + O + 2HCl = C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 + H_2O$. Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Selenharnstoff (VERNEUIL, *Bl.* 43, 586). — Braune, violett glänzende Krystalle. Zersetzt sich bei 100°; zerfällt bei 150° völlig in NH_4Cl, $NH_4.CN$, CO, Wasser und Selen. Wenig löslich in Wasser; durch viel Wasser wird Selen abgeschieden. Liefert, in Gegenwart von salzsäurehaltigem Wasser, an der Luft die Verbindung $CH_4N_2SeCl_2.CH_4N_2Se$. Wird durch Alkalien oder Silberoxyd zerlegt nach der Gleichung: $C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 = 2CSe(NH_2)_2 + CN.NH_2 + Se + 2HCl$.

2. Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + CH_4N_2Se$. *Bildung.* Beim Stehen der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$ mit Salzsäure an der Luft (VERNEUIL, *Bl.* 43, 583). Man erwärmt die Flüssigkeit auf 50°, filtrirt und kühlt das Filtrat auf 0° ab. — Gelbe Krystalle. Wird von Alkalien oder $CaCO_3$ sofort zerlegt in Selen, Cyanamid, Selenharnstoff und HCl. Verbindet sich mit Selenharnstoff zu der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$.

Verbindung $CH_4N_2SeBr_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$. *Bildung.* Wie die analoge Chlorverbindung (VERNEUIL, *Bl.* 43, 58, 586). — Verhält sich ganz wie die analoge Chlorverbindung.

Verbindung $CH_4N_2SeJ_2 + CH_4N_2Se$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Selenharnstoff, 5 Thln. Jodwasserstoffsäure und 120 Thln. Wasser (VERNEUIL, *Bl.* 43, 585). — Orangegelbe Krystalle. Alkalien scheiden sofort die Hälfte des Selens aus.

Verbindung $CH_4N_2Se.SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$. Versetzt man eine gesättigte, wässerige Lösung von 1 Thl. Selenharnstoff mit $2^1/_2$ Thln. H_2SO_4, so fallen zinnoberrothe Krystalle $CH_4N_2Se.SO_4 + 2CH_4N_2Se + 2H_2O$ (?) aus. Rührt man 2 g der Verbindung $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$ mit Alkohol an und wäscht sie dann auf einem Filter mit der 50° warmen Mischung von 200 g Alkohol und 8 g H_2SO_4, so krystallisiren aus der filtrirten Flüssigkeit perlmutterglänzende Blättchen $CH_4N_2Se.SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$ aus (VERNEUIL, *Bl.* 43, 587).

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = CO\Big<\begin{matrix}NH.CO.C.NH\\NH——\overset{\|}{C}.NH\end{matrix}\Big>CO$. *Vorkommen.* Im Harn des Menschen (täglich etwa $^1/_2$ g), und in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden) (SCHEELE). Im Harn der Löwen, Tiger .... der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, *A.* 111, 368); im Harn der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsaurem Ammoniak, ebenso der Vogelharn. Harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. Im Blute des Menschen (bei Gicht...) (GARROD, J. 1849, 529). Im Fleische des Aligators (LIEBIG, *A.* 70, 343). In den Ochsenlungen (CLOËTTA, *A.* 99, 289). — *Bildung.* Bei raschem Erhitzen von Glycin mit (10 Thln.) Harnstoff auf 200—230° (HORBACZEWSKI, *B.* 15, 2678; *M.* 6, 356). $NH_2.CH_2.CO_2H + 3CO(NH_2)_2 = C_5H_4N_4O_3 + 3NH_3 + 2H_2O$. Amidosäuren (Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, *B.* 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, *B.* 10, 1930). — *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Borax mit 560 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexkrementen (in zwei Beuteln befindlich) und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute $^1/_3$ % (ARPPE, *A.* 87, 237). — Man kocht Schlangenexkremente so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und giefst die filtrirte Lösung in verdünnte Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung CO_2 ein und kocht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit NH_4Cl gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gekocht. — Guano wird zunächst mit verdünnter Salzsäure macerirt, um Phospate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfährt wie oben. Oder man kann den mit verdünnter Salzsäure erschöpften Guano in koncentrirter Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser fällen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit kleinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GOESSMANN, *A.* 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt (5 % vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit HCl und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsäure (GIBBS, *Z.* 1869, 729).

Glänzendes Krystallpulver, aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich beim langsamen Krystallisiren (aus Harn) in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. = 1,855—1,893 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Verbrennungswärme für 1 g = 2,621 g Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 285). Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 14000—15000 Thln. Wasser von 20° und in 1800—1900 Thln. siedenden Wassers (BENSCH, *A.* 54, 191); unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heifser Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Löslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl. Li_2CO_3, gelöst in 90 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, *A.* 38, 348). (Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen). Die Löslichkeit der Harnsäure in kohlensauren Alkalien oder Erden ist, bei hinlänglicher Verdünnung, dem Gehalte an jenen Carbonaten

direkt proportional (JAHNS, *Arch. d. Pharm.* 221, 511). Harnsäure löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen, NH_3, HCN, Harnstoff und Cyanursäure (WÖHLER, *P.* 15, 529 u. 626). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen KCN, KCNO, K_2CO_3 und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entstehen CO_2 und saures harnsaures Ammoniak; bei 180° wird Mykomelinsäure gebildet. Zerfällt bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser in Dialursäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3) (MAGNIER, *Bl.* 23, 483). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ (?). Beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160—170° werden CO_2, NH_3 und Glycin gebildet (STRECKER, *Z.* 1868, 215). $C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen NH_3, Glycin, Pseudoxanthin und Hydurilsäure. Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureïd intakt, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl-, resp. Oxalylharnstoff.

I.
$$\begin{matrix} NH.C.CO.NH \\ \dot{C}O \ \| \quad \dot{C}O \\ \dot{N}H.C - \dot{N}H \end{matrix} + O + H_2O = CO\begin{matrix} \diagup NH.CO \\ \diagdown NH.\dot{C}H.NH.CO.NH_2 \end{matrix} + CO_2$$

Allantoïn

II.
$$\begin{matrix} NH.C.CO.NH \\ \dot{C}O \ \| \quad \dot{C}O \\ \dot{N}H.C - \dot{N}H \end{matrix} + O + H_2O = \begin{matrix} NH.CO \\ \dot{C}O \ \ \dot{C}O \\ \dot{N}H.\dot{C}O \end{matrix} + CO(NH_2)_2$$

Alloxan. Harnstoff

Es ist sehr bemerkenswerth, dafs bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper, gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildetem Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:

$$\begin{matrix} NH.CO \\ \dot{C}O \ \ \dot{C}O \\ \dot{N}H.\dot{C}O \end{matrix} + O = CO_2 + \begin{matrix} NH.CO \\ \dot{C}O \ \ | \\ \dot{N}H.CO \end{matrix}.$$

Die Bildung von Allantoïn erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. Alloxan erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch salpetrige Säure, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. Mit wässeriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau ein Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch.*, *Leipzig* 1880, S. 104). Bleibt eine Lösung von Harnsäure in Kalilauge bei 35—40° stehen, so bildet sich Uroxansäure, dann CO_2, Harnstoff, Glyoxalharnstoff und schliefslich nur CO_2, NH_3 und Oxalsäure. Je verdünnter die Kalilösung ist, um so langsamer verläuft dieser Prozefs. Harnsäure und PCl_5 s. Dichloroxymethylpurin S. 1077. Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von CO_2 zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

Reaktionen auf Harnsäure. Man übergiefst Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder K_2CO_3) bewirkt eine violette Färbung (Murexidprobe) (WÖHLER, LIEBIG). — Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung, und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit $^1/_{500}$ mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, *A.* 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird Cu_2O gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht. 1 Mol. Harnsäure reducirt hierbei 2 Mol. CuO (WORM MÜLLER, *J. Th.* 1881, 73). In Gegenwart von viel Kali löst Harnsäure $1-1^1/_2$ Mol. CuO zur blauen Flüssigkeit, die aber bald einen weifsen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul ausscheidet.

Quantitative Bestimmung im Harn. 200 ccm Harn werden mit 10 ccm einer koncentrirten Sodalösung versetzt, nach einer Stunde 20 ccm koncentrirte Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlen Orte der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und 2—3 mal gewaschen. Das Filter übergiefst man

wiederholt mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis dem Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben sechs Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag zweimal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dem Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (SALKOWSKI, *Fr.* 16, 373: vgl. FOKKER, *Fr.* 14, 206).

Man fällt den Harn mit einer Mischung von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser und zerlegt ihn durch eine verdünnte Lösung von Schwefelkalium, in der Wärme. Man filtrirt, säuert Filtrat und Waschwasser schwach mit HCl an und verdampft bis auf einige Kubikcentimeter. Die ausgeschiedene Harnsäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit CS_2 und hierauf mit Aether gewaschen (LUDWIG, *Fr.* 21, 148). Bemerkungen zu diesem Verfahren: SALKOWSKI, *Fr.* 24, 637; LUDWIG, *Fr.* 24, 638.

Konstitution der Harnsäure. In der Harnsäure sind die Harnstoffreste $CO(NH)_2$ nicht symmetrisch vertheilt, denn es giebt zwei isomere Monomethylharnsäuren. In der Harnsäure sind vier Imidgruppen NH enthalten, denn die Tetramethylharnsäure liefert, bei der Spaltung durch HCl, nur Methylamin und kein NH_3 (E. FISCHER, *B.* 17, 1785).

Harnsaure Salze: BENSCH, *A.* 54, 189; ALLAN, BENSCH, *B.* 65, 181.

Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — $NH_4.C_5H_3N_4O_3$. *Vorkommen.* In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Ammoniak (B.). — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert bei längerem Kochen mit Wasser alles Ammoniak. — $3NH_3.2C_5H_4N_4O_3$. Scheidet sich aus der heifsgesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (MALY, *J.* 1863, 621); — $4NH_3.3C_5H_4N_4O_3$. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von Harnsäure, durch Alkohol, in mikroskopischen Nadeln gefällt (MALY).

Glycin und harnsaures Ammoniak $C_7H_{12}N_6O_5 = C_2H_3(NH_2)O_2 + NH_4.C_5H_3N_4O_3$. Lange Nadeln (HORSFORD, *A.* 60, 38). — $Li.C_5H_3N_4O_3$. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in 367,8 Thln. Wasser von 20°; in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers (SCHILLING, *A.* 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (SCHILLING). — $Na.C_5H_3N_4O_3 + {}^1/_2 H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO_2. — Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123—125 Thln. siedenden Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. Aus der kaltgesättigten, wässerigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Na_2HPO_4, NaCl... ein Salz $Na.C_5H_3N_4O_3 + 1{}^1/_2 H_2O$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $1H_2O$ zurückhält (BAUMGARTEN, *A.* 117, 106). — $Na_2.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$. Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz übergehend (A., B.). — $K.C_5H_3N_4O_3$. Amorphe Masse oder Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden Wassers (B.). Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krankheiten. In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harnsediment auf. — $K_2.C_5H_2N_4O_3$. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16° unter Bildung von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch. — $Mg(C_5H_3N_4O_3)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit $MgSO_4$ (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500 bis 4000 Thln. kalten und in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt nicht (A., B.). — $Ca(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln. heifsem Wasser (A., B.). — $Ca.C_5H_2N_4O_3$. Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und in 1440 Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.). — $Sr(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). — $Sr.C_5H_2N_4O_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht CO_2 an. 1 Thl. löst sich in 4300 Thln. kaltem und in 1789 Thln. kochendem Wasser (A., B.). — $Ba(C_5H_3N_4O_3)_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. — $Ba.C_5H_2N_4O_3 + H_2O$ (bei 100°). Körniger Niederschlag. Reagirt stark alkalisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700 Thln. kochendem Wasser (A., B.). — $Pb(C_5H_3N_4O_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). — $Pb.C_5H_2N_4O_3$ (bei 100°). Beim Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von neutralem Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein gelber Niederschlag und dann ein weifser, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen Bleisalzes (A., B.). — $2Cu.C_5H_2N_2O_3 + Cu(OH)_2 + 4H_2O$. Grüner Niederschlag (B.).

Verbindungen mit Schwefelsäure. $C_5H_4N_4O_3.4H_2SO_4$. *Bildung.* Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (FRITZSCHE, *A.* 28, 332). Nach LÖWE (*Z.* 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen grofsen Krystalle $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$.

Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung $C_5H_4N_4O_3.2H_2SO_4$ in Vitriolöl bei 100° und langsames Erkalten erhielt DESSAIGNES (*J.* 1854, 469) Krystalle $C_5H_4N_4O_3.3H_2SO_4$.

Methylharnsäure $C_6H_6N_4O_3 = C_5H_3(CH_3)N_4O_3$. 1. α-Säure $C_6H_6N_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Aus saurem harnsauren Blei, Methyljodid und Aether bei 150 bis 160° (HILL, *B.* 9, 370). Dieselbe (?) Methylharnsäure entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Sarkosin mit 5—10 Thln. Harnstoff (HORBACZEWSKI, *M.* 6, 359). — Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge und koncentrirter Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, auf 170°, in CO, NH_3, Methylamin und Glycin. Wird von $KMnO_4$ zu Methylallantoïn oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure. Giebt mit PCl_5 Dichloroxymethylpurin $C_6H_4Cl_2N_4O$ (s. u.).

Die Salze (HILL, *B.* 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. — $Na.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$. — $Na_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $K.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$. — $K_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_6H_4N_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

2. β-Methylharnsäure (Trioxymethylpurin) $CO\left\langle\begin{matrix} NH & —C.CO.NH \\ N(CH_3).\ddot{C} & —NH \end{matrix}\right\rangle CO$.

Bildung. Beim Erhitzen von Diäthoxychlormethylpurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (FISCHER, *B.* 17, 332). $C_6H_3ClN_4(OC_2H_5)_2 + 3H_2O = C_6H_6N_4O_3 + 2C_2H_5.OH + HCl$. Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Methyljodid auf harnsaures Blei. Entsteht beim Erhitzen von Dichloroxymethylpurin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 135—140° (E. FISCHER, *B.* 17, 1777). $C_6H_4Cl_2N_4O + 2H_2O = C_6H_6N_4O_3 + 2HCl$. — Feine Kryställchen. Löslich in über 2000 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit PCl_5 Dichloroxymethylpurin. Wird von Salpetersäure oder Chlorwasser in Alloxan und Methylharnstoff zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure (von 38%) auf 170° in Glycin u. s. w. $C_6H_6N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$. Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, nicht das Ammoniak (Unterschied und Trennung der Monomethylharnsäure von der Dimethylharnsäure).

Dichloroxymethylpurin $C_6H_4Cl_2N_4O = CO\left\langle\begin{matrix} NH & —C.CCl:N \\ N(CH_3).\ddot{C} & —N \end{matrix}\right\rangle CCl$. *Bildung.* Bei acht- bis neunstündigem Erhitzen von 10 Thln. roher β-Methylharnsäure (erhalten durch 30stündiges Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit 2 Mol. CH_3J auf 100°) mit 13 Thln. PCl_5 und 50 Thln. $POCl_3$ auf 130° (E. FISCHER, *B.* 17, 330). $C_5H_3N_4O_3.CH_3 + 2PCl_5 = C_5HCl_2N_4O.CH_3 + 2POCl_3 + 2HCl$. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, setzt zum Rückstande Wasser und dampft ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser und erhitzt das Ungelöste mit gewöhnlicher Salpetersäure. Die saure Lösung wird stark eingedampft, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 274°. Unzersetzt flüchtig. Sehr beständig; wird von rauchender Salpetersäure oder einem Gemische von $KClO_3$ und HCl nicht verändert. Leicht löslich in Alkalien; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Wird von HJ zu Oxymethylpurin reducirt. Liefert mit PCl_5 bei 160° Trichlormethylpurin und mit Salzsäure bei 140° β-Methylharnsäure.

Diäthoxychlormethylpurin $C_{10}H_{13}N_4ClO_2 = CH_3.C_5N_4Cl(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Trichlormethylpurin mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 332). $C_6H_3Cl_3N_4 + 2C_2H_5.OH + 2NaHO = C_{10}H_{13}ClN_4O_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Leicht und unzersetzt löslich in kalter, rauchender Salzsäure; beim Erhitzen damit auf 130° entsteht Trioxymethylpurin.

Trichlormethylpurin $C_6H_3Cl_3N_4 = CCl\left\langle\begin{matrix} N & —C.CCl:N \\ N(CH_3).\ddot{C} & —N \end{matrix}\right\rangle CCl$. *Bildung.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit $1\frac{1}{4}$ Thl. PCl_5 und 5 Thln. $POCl_3$, im Rohr, auf 160° (E. FISCHER, *B.* 17, 331). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und dann, in der Kälte, mit sehr verdünntem Alkali behandelt und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Natron, zunächst Diäthoxychlormethylpurin $C_6H_3ClN_4(OC_2H_5)_2$ und dann eine Triäthoxyverbindung.

Oxymethylpurin $C_6H_6N_4O = CO\left\langle\begin{matrix} NH & —C.CH:N \\ N(CH_3).\ddot{C} & —N \end{matrix}\right\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit 20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure, unter zeitweisem Zusatz von PH_4J, zuerst auf dem Wasserbade und dann auf freiem

Feuer (E. FISCHER, *B.* 17, 332). Hierbei scheidet sich das Hydrojodid des Oxymethylpurins ab, das man in verdünnter, schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem $AgNO_3$ versetzt und dann aus der filtrirten Lösung durch NH_3 fällt. Man erhält einen Niederschlag von Oxymethylpurinsilber, den man durch $(NH_4)_2S$ zerlegt. — Prismen. Schmelzp.: 233°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch. Löslich in Alkohol.

Das Silbersalz bildet einen fast unlöslichen, krystallinischen Niederschlag. — Das Platindoppelsalz löst sich ziemlich leicht in heifser, verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus in rothgelben Prismen. — $C_6H_6N_4O.HJ$. Blättchen (aus Alkohol).

Dimethylharnsäuren $C_7H_8N_4O_3 = C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$. 1. α-Säure $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Fällen von Bleinitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Harnsäure in $2^2/_5$ Mol. Kali) mit Methyljodid und Aether auf 165° (MABERY, HILL, *Am.* 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei 340° und zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in 195,2 Thln. kochendem und in 1885,3 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure im Rohr auf 170° in CO_2, NH_3 Glycin und Methylamin. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2(CH_3) + C_2H_5NO_2$. Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Wird aus der Lösung in Kali nicht gefällt durch CO_2. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharnstoff gebildet. (Die Methylgruppen sind daher in zwei verschiedene Harnstoffreste vertheilt.) Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Chlor Methylalloxan (E. FISCHER, *B.* 17, 337). Bei der Einwirkung von $KClO_3$ und HCl wird zugleich eine kleine Menge eines Körpers $C_5H_6N_2O_3$ gebildet, der in grofsen Prismen krystallisirt, bei etwa 160° schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und spaltet sich beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, NH_3, Methylamin und eine Säure. — Zweibasische Säure. Das Ammoniaksalz verliert beim Kochen mit Wasser das NH_3, so dass sich die freie Säure ausscheidet (Unterschied von Monomethylharnsäure). — $Na.C_7H_7N_4O_3 + 2H_2O$. — $Na_2.C_7H_6N_4O_3 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. — $K.C_7H_7N_4O_3 + 1^1/_2H_2O$. — $K_2.C_7H_6N_4O_3 + 4H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das trockene Salz absorbirt an der Luft CO_2. — $Ba(C_7H_7N_4O_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba.C_7H_6N_4O_3 + 3H_2O$. Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

2. β-Dimethylharnsäure (Trioxydimethylpurin) $CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).C.CO.NH\\N(CH_3).\ddot{C}{-}{-}{-}NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diäthoxydimethylpurin mit $2^1/_2$ Thln. Vitriolöl auf 140° (E. FISCHER, *B.* 17, 337). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. Beim Erhitzen von Dichloroxydimethylpurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (FISCHER, *B.* 17, 1780). $C_7H_6Cl_2N_4O + 2H_2O = C_7H_8N_4O_3 + 2HCl$. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Aeufserst schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in NH_3 und Natronlauge. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung in der Wärme (Unterschied von α-Dimethylharnsäure). Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, kein Ammoniak. Liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure oder Chlorwasser Oxydimethylharnsäure $C_7H_{10}N_4O_5$ und durch Chromsäuregemisch Cholestrophan. Mit PCl_5 entsteht Dichloroxydimethylpurin. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170°, unter Bildung von Sarkosin u. s. w. $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = C_3H_7NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$.

Oxydimethylpurin $C_7H_8N_4O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).C.CH:N\\N(CH_3).\ddot{C}{-}{-}{-}N\end{matrix}\right\rangle CH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweisem Zusatz von PH_4J (E. FISCHER, *B.* 17, 334). Man koncentrirt die Lösung auf dem Wasserbade, fällt mit koncentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Kalilauge. Reagirt stark alkalisch. Das charakteristische Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln.

Dichloroxydimethylpurin $C_7H_6Cl_2N_4O = CO\left\langle\begin{matrix}N(CH_3).C.CCl:N\\N(CH_3).\ddot{C}{-}{-}{-}N\end{matrix}\right\rangle CCl$. *Bildung.* Aus dem Bleisalz des Dichloroxymethylpurins (dargestellt durch Fällen einer verdünnten Lösung dieses Körpers in 2 Mol. Natronlauge mit Bleinitrat und Trocknen des Niederschlages bei 120°) und Methyljodid bei 100° (E. FISCHER, *B.* 17, 333). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Unlös-

lich in kalter Kalilauge; zersetzt sich beim Kochen mit wässeriger Kalilauge. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht, in der Kälte, Aethoxychloroxydimethylpurin und beim Kochen Diäthoxydimethylpurin. Wird von HJ zu Oxydimethylpurin reducirt. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° β-Dimethylharnsäure.

Dioxydimethylpurin $C_7H_8N_4O_2 = (CH_3)_2.C_5H_2N_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Aethoxychloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Zusatz von PH_4J (E. FISCHER, *B.* 17, 336). Man koncentrirt die Lösung stark auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. — Krystalle. Schmilzt und destillirt unzersetzt. Isomer mit Theobromin, ist aber in Wasser leichter löslich und giebt mit Chlorwasser keine Amalinsäure.

Aethoxychloroxydimethylpurin $C_9H_{11}ClN_4O_2 = (CH_3)_2.C_5ClN_4O.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Digeriren von Dichloroxydimethylpurin mit überschüssiger, alkoholischer Natronlösung (von 50%) bei höchstens 40° (FISCHER, *B.* 17, 335). Sobald alles Dichloroxydimethylpurin verschwunden ist, kühlt man, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Sehr feine, verfilzte Nadeln, die sich bald in schwere Krystallkörner umwandeln. Schmelzp.: 160°. Wird von HJ in Dioxydimethylpurin umgewandelt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° entsteht Trioxydimethylpurin. Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischem Natron wird Diäthoxydimethylpurin gebildet.

Diäthoxydimethylpurin $C_{11}H_{16}N_4O_3 = CO\begin{matrix}\diagup N(CH_3).C.C(OC_2H_5):N\diagdown \\ \diagdown N(CH_3)\ .\ C\text{———}N\diagup\end{matrix}C.OC_2H_5$. *Bildung.* Man kocht Dichloroxydimethylpurin mit überschüssigem, alkoholischem Natron bis, beim Erkalten, kein Aethoxychloroxydimethylpurin ausfällt, und verdampft dann den Alkohol (FISCHER, *B.* 17, 336). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 126 bis 127°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in koncentrirter Salzsäure, unlöslich in Alkali. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 130° oder viel rascher durch Erhitzen mit Vitriolöl auf 140° Trioxydimethylpurin.

Oxy-β-Dimethylharnsäure $C_7H_{10}N_4O_5$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 0,5 Thln. $KClO_3$ in ein 30° warmes Gemenge von 2 Thln. β-Dimethylharnsäure, 4 Thln. H_2O und 3 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (E. FISCHER, *B.* 17, 1781). Man verdünnt die erhaltene Lösung mit wenig Wasser, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser von 50° um. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 173—174°. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Wasser. Wird von HJ, schon in der Kälte, reducirt. Zerfällt beim Erwärmen mit Baryt in Mesoxalsäure und Harnstoff.

Trimethylharnsäure $C_8H_{10}N_4O_3 = C_5H(CH_3)_3N_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Bleisalzes der β-Dimethylharnsäure (gebildelt durch Fällen von β-Dimethylharnsäure mit 2 Mol. Natron und 1 Mol. Bleinitrat) mit der gleichen Menge Methyljodid und der doppelten Menge trockenen Aethers auf 125—130° (E. FISCHER, *B.* 17, 1782). Man kocht das Produkt mit Wasser (60 Thle. auf 1 Thl. Bleisalz) aus, fällt die Lösung mit H_2S, übersättigt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung mit NH_3 und verdampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in NH_3 gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches verdampft. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 345°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Verhältnissmäfsig leicht löslich in heifsem Wasser; wenig in heifsem Alkohol oder $CHCl_3$, leicht in koncentrirter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die freie Säure aus. Giebt die Murexidreaktion. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 130° völlig zerstört. Die ammoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag von feinen Nadeln des Ammoniaksilbersalzes.

Tetramethylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5(CH_3)_4N_4O_3$. *Bildung.* Aus (1 Thl.) trimethylharnsaurem Silber (bei 100° getrocknet; dargestellt durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Trimethylharnsäure mit 1 Mol. $AgNO_3$ und Wegkochen des Ammoniaks) und $1^1/_2$ Mol. Methyljodid bei 100° (E. FISCHER, *B.* 17, 1784). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, verdunstet die wässerige Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 218°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, etwas schwerer in kaltem, leicht in siedendem $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether. Giebt die Murexidreaktion. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird beim Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Methylamin. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° Methylamin, aber kein Ammoniak.

Diäthylharnsäure $C_9H_{12}N_4O_3 = C_5H_2(C_2H_5)_2N_4O_3$. *Bildung.* Siehe Triäthylharnsäure (DRYGIN, *J.* 1864, 630). — Kurze Nadeln (aus heifsem Wasser). Löslich in Wasser

und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und daraus durch HCl in amorphen Flocken fällbar.

Isodiäthylharnsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure (DRYGIN, *J.* 1864, 630). — Rhombische Tafeln. Wird durch HCl nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

Triäthylharnsäure $C_{11}H_{16}N_4O_3 = C_5H(C_2H_5)_3N_4O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit C_2H_5J auf 100 bis 120° (DRYGIN, *J.* 1864, 629). In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heifsem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Isoharnsäure $C_5H_4N_4O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässeriger Lösung (MULDER, *B.* 6, 1236). $C_8H_4N_4O_7 + CN.NH_2 = C_5H_4N_4O_3 + C_4H_2N_2O_4$ (Alloxan). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (MULDER, *B.* 7, 1633). Isoharnsäure, in K_2CO_3 gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

Pseudoharnsäure $C_5H_6N_4O_4$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer koncentrirten Lösung von Kaliumcyanat (BAEYER, *A.* 127, 3). $C_4H_5N_3O_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4.K$. Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak (GRIMAUX, *Bl.* 31, 535). $C_4H_5N_3O_3 + CH_4N_2O = C_5H_5N_4O_4.NH_4$. — Die freie Säure wird aus einer heifsen Lösung der Salze durch HCl als weifses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver gefällt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoïn, sondern es werden CO_2, Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet (B.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen CO_2, NH_3 und Xanthinin (G.). — Einbasische Säure.

Salze: BAEYER. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_5H_5N_4O_4 + H_2O$. Blättchen und Nadeln. — $Na.C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 oder Essigsäure fällbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der sich bald schwärzt.

Thiopseudoharnsäure (Thiouramidobarbitursäure) $C_5H_6N_4SO_3 = NH_2.C(NH).S.CH\langle{CO.NH \atop CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff. $C_4H_3BrN_2O_3 + CH_4N_2S = C_5H_6N_4SO_3 + HBr$; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MULDER, *B.* 12, 2309). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefliger Säure im Rohr auf 100° (NENCKI, *B.* 4, 722). $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2S - O = C_5H_6N_4SO_3$. Das Produkt wird durch koncentrirtes Ammoniak vom Uramil befreit, dann in Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt und endlich aus sehr koncentrirter Bromwasserstoffsäure krystallisirt. Fällt augenblicklich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Thioharnstoff (TRZCINSKI, *B.* 16, 1057). $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CS(NH_2)_2 = C_5H_6N_4SO_3 + Br_2$. — Feine Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Löslich in HBr, sehr leicht in festen Alkalien. Entwickelt bei 250° Schwefelwasserstoff. Lässt sich nicht entschwefeln. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Thiodialursäure über. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 160° entsteht Urosulfinsäure.

Thiodialursäure $C_4H_4N_2SO_3 + 1^1/_2H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von (roher) Thiopseudoharnsäure (NENCKI, *B.* 4, 723) oder von Rhodanbarbitursäure (TRZCINSKI, *B.* 16, 1060) mit verdünnter Kalilauge. I. $C_5H_6N_4SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + 2NH_3 + CO_2$. — II. $C_5H_3N_3SO_3 + 2H_2O = C_4H_4N_2SO_3 + CO_2 + NH_3$. Durch Einleiten von CO_2 in die Lösung wird thiodialursaures Kalium gefällt. — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt beim Erwärmen mit HCl Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich Ag_2S und Hydurilsäure. — $K.C_4H_3N_2SO_3 + H_2O$. Gelber, körniger, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Verliert das Krystallwasser nicht bei 140°.

Urosulfinsäure $C_5H_4N_4SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Thiopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf 150—160° (NENCKI, *B.* 4, 724). $C_5H_6N_4O_3S = C_5H_4N_4SO_2 + H_2O$. Das Reaktionsprodukt wird mit NH_3 behandelt, die ammoniakalische Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisirt das Kaliumsalz (NENCKI, *B.*

5, 45). — Krystallisirt aus heifser Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heifser Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Konnte bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaftige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch CO_2 die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisirt in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit NH_3 und $AgNO_3$ entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

Derivate der Harnsäure. Die Harnsäure kann als ein Diureïd aufgefasst werden, und ihre Derivate stellen sich dann als Ureïde oder Diureïde dar, d. h. sie resultiren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenigen Harnsäurederivate, deren Konstitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Konstitution.

Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$. *Bildung.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschluss von CO_2 (STAEDELER, *A.* 78, 286; STRECKER, *A.* 155, 177). $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$. — *Darstellung.* Man lässt 5 g Harnsäure, gelöst in 200 ccm Kalilösung (von 10%) fünf Tage lang bei 35–40° stehen (bis in einer Probe der Lösung durch HCl nur noch wenig Harnsäure gefällt wird) dann neutralisirt man mit Essigsäure und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bei 30—40° bis zur beginnenden Krystallisation. Die ausgeschiedene Uroxansäure befreit man durch Waschen mit kaltem Wasser vom beigemengten Natriumacetat (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 503). Man kann auch aus der mit wenig Essigsäure versetzten, kalischen Lösung, durch Alkohol, uroxansaures Kalium fällen (MULDER, *B.* 8, 1291; vgl. *B.* 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraëder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in CO_2, Harnstoff und Allantursäure. — Zweibasische Säure. $K_2.C_5H_6N_4O_6 + 3H_2O$. Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heifsem, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_5H_6N_4O_6 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). — $Ba.C_5H_6N_4O_6 + 5H_2O$. Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). — $Pb.C_5H_6N_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STR.). — $Ag_2.C_5H_6N_4O_6$. Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4 = CO\begin{matrix}\diagup NH.C(OH).CO \\ \diagdown NH.\dot{C}(OH).NH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft (MEDICUS, *A.* 175, 230 und *B.* 10, 546). $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$. — *Darstellung.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt so lange (durch ein Kalirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa sechs Monate lang —, bis aus derselben durch HCl keine Harnsäre mehr gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in CO_2, NH_3 und Glyoxylharnstoff ein. $C_4H_5N_3O_4 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_3H_4N_2O_3$. — Zweibasische Säure. — $NH_4.C_4H_4N_3O_4 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_4H_3N_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$(?). — $K.C_4H_4N_3O_4$. Feine Nadeln. — $K_2.C_4H_3N_3O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser. — $Ba(C_4H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln.

Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässerigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsaures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 951). $C_4H_5N_5O + H_2O = C_4H_4N_4O_2 + NH_3$. Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf 180° (WÖHLER, *A.* 103, 118; HLASIWETZ, *A.* 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heifsem Wasser. Leicht löslich in Alkalien; löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässerige Lösung fluorescirt grünlich-blau. Hält bei 120° noch $\frac{1}{2}H_2O$ (E., J.). — $Ag.C_4H_3N_4O_2$. Gelber, schleimiger Niederschlag (L., W.).

Purpursäure $C_8H_5N_5O_6$. Nicht in freiem Zustande bekannt. Das saure Ammoniaksalz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER) und beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf 100° (GMELIN, *Gm.* 5, 326). $C_8H_4N_4O_7 + 2NH_3 = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$. Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 319; FRITZSCHE, *A.* 32, 316; BEILSTEIN, *A.* 107, 176). $2C_4H_5N_3O_3 + O = C_8H_4N_5O_6.NH_4 + H_2O$. — *Darstellung* von Murexid. Eine heifse Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thln. Alloxan ($C_4H_2N_2O_4 + 4H_2O$) in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY,

A. 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak (B.). — Versetzt man ein purpursaures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein. $C_8H_5N_5O_6 + H_2O = C_4H_5N_3O_3 + C_4H_2N_2O_4$. — Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$NH_4.C_8H_4N_5O_6 + H_2O$ (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich. Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Katundruckerei benutzt.) Unlöslich in Alkohol. — $Na.C_8H_4N_5O_6$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Kochen von Murexid mit $NaNO_3$ (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. — $K.C_8H_4N_5O_6$. Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von $K_2.C_8H_3N_5O_6$ (F.). — $Ca.C_8H_3N_5O_6$ (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (B.). — $Ba(C_8H_4N_5O_6)_2 + 3H_2O$. Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. — $Ag.C_8H_4N_5O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Wird durch Fällen von Murexid mit einer durch HNO_3 angesäuerten Silberlösung als hellpurpurrothes Pulver erhalten (F.).

Tetramethylmurexid (Murexoïn) s. S. 1059.

Stryphninsäure $C_4H_3N_5O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und KNO_2 Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsaures Kalium aus (GIBBS, *B.* 2, 341). $C_5H_4N_4O_3 + HNO_2 = C_4H_3N_5O_2 + CO_2 + H_2O$. In der Mutterlauge bleiben Allantoïn und Oxalsäure. — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heiſsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Amidostryphninsäure?). Einbasische Säure. — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heiſsem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem.

$Na.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (über Schwefelsäure). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlösliches, körnigkrystallinisches Pulver. — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$.

Urinilsäure $C_8H_7N_7O_6$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, *Z.* 1869, 78). — *Darstellung.* 100 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhitzte Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockene. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt.

Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Dreibasische Säure. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge. — $K_2.C_8H_5N_7O_6$. Groſse Prismen. — $Ca_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Sr_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Ba_3(C_8H_4N_7O_6)_2$. — $Cd.C_8H_5N_7O_6 + 3H_2O$. — $Cu.C_8H_5N_7O_6 + 4H_2O$. Kurze feine, gelbrothe Nadeln. (Charakteristisch.) — $Ag_2.C_8H_5N_7O_6$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_3.C_8H_4N_7O_6$. Gelatinöser Niederschlag.

Sarkosinharnsäure $C_8H_9N_5O_4 + 2H_2O = C_5H_3N_4O_3.CO.CH_2.NH.CH_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure (BAUMANN, *B.* 7, 1152). $C_3H_7NO_2 + C_5H_4N_4O_3 = C_8H_9N_5O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Harnsäure mit 3 Thln. Sarkosin auf 210° und krystallisirt das Produkt aus heiſsem Wasser um. In der Mutterlauge bleibt Sarkosinanhydrid (MYLIUS, *B.* 17, 518). — Prismatische Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser und in Alkalien. Unzersetzt löslich in koncentrirten Mineralsäuren. Reducirt, in der Wärme, langsam FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit festem Kali auf 110° oder mit Wasser auf 150°, in Sarkosin und Harnsäure. Liefert mit Brom (und Wasser) Bromammonium und Bromsarkosinmesoharnsäure $C_8H_7BrN_4O_5$. Giebt mit Salpetersäure die Murexidreaktion. Verbindet sich mit Basen und Essigsäure, aber nicht mit Salzsäure.

$Ag_2.C_8H_7N_5O_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Das Acetat bildet mikroskopische Krystalle, die unlöslich in kaltem Eisessig sind. Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt freie Sarkosinharnsäure.

Sarkosinmesoharnsäure $C_8H_8N_4O_5 = C_5H_2N_3O_4.CO.CH_2.NH.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromsarkosinmesoharnsäure mit Ammoniak oder besser durch Ein-

leiten von H_2S in die heifse wässerige Lösung jener Säure (MYLIUS, *B.* 17, 524). I. $3C_8H_7BrN_4O_5 + 8NH_3 = 3C_8H_7N_4O_5.NH_4 + 3NH_4Br + N_2$. — II. $C_8H_7BrN_4O_5 + H_2S = C_8H_8N_4O_5 + HBr + S$. — Rhombische Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol. Wird von FEHLING'scher Lösung, $KMnO_4$ u. s. w. sehr leicht oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, HCl oder NH_3 auf 150° unverändert. Liefert mit Chlor oder Brom sofort Chlor- oder Bromsarkosinmesoharnsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Sarkosin abgespalten. Kräftige Säure.

$NH_4.C_8H_7N_4O_5$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_8H_6N_4O_5$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säuren mit NH_3 und $AgNO_3$. — Acetat $C_8H_8N_4O_5.C_2H_4O_2$. Schwer löslich in Eisessig. Verliert beim Abdampfen mit Wasser alle Essigsäure.

Bromsarkosinmesoharnsäure $C_8H_7BrN_4O_5 = C_5H_2N_3O_4.CO.CH_2.N(CH_3)Br$. *Bildung.* Beim Digeriren einer wässerigen Lösung von Sarkosinharnsäure mit Brom (MYLIUS, *B.* 17, 521). $C_8H_9N_5O_4 + Br_2 + H_2O = C_8H_7BrN_4O_5 + NH_4Br$. Aus Sarkosinmesoharnsäure und Bromwasser (MYLIUS). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Geht durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniak in Sarkosinmesoharnsäure über. Löst sich sehr leicht in Barytwasser; durch überschüssiges Barytwasser entstehen sofort $BaBr_2$ und die Baryumsalze der Oxalsäure und einer stickstoffhaltigen Säure. Die Lösung in Salpetersäure giebt mit $AgNO_3$ keinen Niederschlag von AgBr.

2. Glykolsäureamid $C_2H_5NO_2 = OH.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von tartronsaurem Ammoniak (DESSAIGNES, *A.* 89, 342). Beim Erwärmen von Glykolid mit NH_3; aus Glykolsäureester und wässerigem Ammoniak (HEINTZ, *J.* 1861, 446). — Krystalle; leicht löslich in Wasser; wenig in Alkohol. Schmelzp.: 120°. Verbindet sich nicht mit Basen; löst kein $Cu(HO)_2$ (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien (mit HCl oder HNO_3 schon in der Kälte) in NH_3 und Glykolsäure. Verhalten: HEINTZ, *A.* 123, 315.

Glykoläthylamid $C_4H_9NO_2 = OH.CH_2.CO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 29). — Syrup. Siedep.: 250°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.

Glykoläthyläthersäureamid $C_4H_9NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ und Ammoniak in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 42). — Trimetrische Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). Siedep.: 225° (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 108). Schmilzt unter 100°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether. Zerfällt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in NH_4Cl und Glykoläthyläthersäure. Ebenso wirkt Baryt. Liefert mit Brom und Kali den Harnstoff $C_2H_5O.NH.CO.NH.CO.CH_2.OC_2H_5$.

Thioglykolamid $C_2H_5NSO = SH.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thioglykolsäureamid, beim Einleiten von H_2S in eine koncentrirte, alkoholische, mit etwas koncentrirtem NH_3 versetzte Lösung von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine büschelförmig vereinigte Prismen.

Thioglykoläthyläthersäureamid $C_4H_9NSO = C_2H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester $C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$ und Ammoniak (CLAËSSON, *Bl.* 23, 445). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 44°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diglykolaminsäure $C_4H_7NO_4 = NH_2.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diglykolsäureamid mit Wasser auf 100° (HEINTZ, *A.* 128, 140). — *Darstellung.* Man trägt Diglykolamid in eine warme, koncentrirte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit CO_2 und verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande durch kochenden Alkohol diglykolaminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolaminsaures Baryum. Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Schmelzp.: 135°. Nicht ganz leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Aetzkalk gespalten. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Diglykolsäure-Imid $C_4H_5NO_3 = O(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Bei der Destillation von saurem diglykolsaurem Ammoniak (HEINTZ, *A.* 128, 134; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 349). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 142°; löslich in 57 Thln. Wasser bei 14°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch koncentrirtes Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit HCl. — $Ag.C_4H_4NO_3$. *Bildung.* Aus Diglykolimid, $AgNO_3$ und NH_3. — Krystallblätter.

Diglykolsäure-Amid $C_4H_8N_2O_3 = O(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem (nicht

destillirten) Ester der Diglykolsäure und alkoholischem NH_3, in der Kälte (HEINTZ, *A.* 144, 103). — Rhombische Prismen; löst sich sehr leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in NH_3 und Diglykolsäure. Bildet mit HCl eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in NH_4Cl und Diglykolsäure zerfällt.

Thiodiglykolaminsäure $C_4H_7NSO_3 = S\langle{}^{CH_2.CO.NH_2}_{CH_2.CO.OH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak auf 145° (SCHULZE, *Z.* 1866, 183). Aus Thioglykolaminsäureimid (s. u.) durch Versetzen mit einer warmen, koncentrirten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE). — Prismen. Schmelzp.: 125°. Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. Ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heifsem.

$Ca(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$. Nädelchen, in Wasser sehr leicht löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Ag.C_4H_6NSO_3$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht gefällt.

Thiodiglykolsäureimid $C_4H_5NSO_2 = S(CH_2.CO)_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von thioglykolsaurem-Ammoniak auf 180—200° (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Dünne Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 128°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von Barytwasser, in der Kälte, in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykolsäure übergeführt. Sublimirt unzersetzt. — $Ag.C_4H_4NSO_2$. Flockiger Niederschlag, löslich in NH_3.

Thiodiglykolsäureamid $C_4H_8N_2SO_2 = C_4H_4SO_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureamid und $(NH_4)_2S$, in alkoholischer Lösung (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen Ammoniak.

3. Amide der Säuren $C_3H_6O_3$.

Laktamid $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Milchsäureäthylester und Ammoniakgas (BRÜNING, *A.* 104, 197). Beim Sättigen von Laktid (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 108) oder Milchsäureanhydrid (WISLICENUS, *A.* 133, 259) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.: 74°. Nimmt keine Metalloxyde auf.

Laktäthylamid $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Laktid und wasserfreiem Aethylamin (WÜRTZ, FRIEDEL). — Krystalle. Schmelzp.: 48°; siedet unzersetzt bei 260°.

Milchäthyläthersäureamid $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester $CH_3.CH(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 219°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in NH_3 und Milchäthyläthersäure gespalten.

Laktamin $C_3H_7NO_2 = CH_3.\overbrace{CH.CO.O}^{NH_3}$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von milchsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome auf 95—105° (ENGEL, *Bl.* 42, 265). — Amorph. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu destilliren. Wird von Wasser sofort in milchsaures Ammoniak umgewandelt.

Trichlormilchsäureamid $C_3H_4Cl_3NO_2 = CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Eine Lösung von Chloralhydrocyanid in Eisessig wird nach und nach mit koncentrirter H_2SO_4 vermischt und, nach einigen Tagen, mit Wasser gefällt. Das Amid wird mit Aether ausgezogen (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, schwerer in Benzol.

Essigtrichlormilchsäureamid $C_5H_6Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(C_2H_3O_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Die Lösung von Chloralacetylcyanid in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge koncentrirter H_2SO_4 und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. Amid der Säuren $C_4H_8O_3$.

α-Methoxylbuttersäureamid $C_5H_{11}NO_2 = C_2H_5.CH(OCH_3).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Methylester $C_2H_5.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 558). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78° Leicht flüchtig.

α-Aethoxylbuttersäureamid $C_6H_{13}NO_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Ester $C_2H_5.CH(OC_2H_5).CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 542). — Blättchen. Schmelzp.: 68—69°. Verflüchtigt sich schon bei 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

β-**Aethoxylbuttersäureamid** $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des entsprechenden Nitrils $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2057). — Krystalle. Schmelzp.: 71°.

5. Amide der Säuren $C_5H_{10}O_3$.

Trichlor-α-Oxyvaleramid $C_5H_8Cl_3NO_2 = CH_3.CCl_2.CHCl.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Butyrchloralhydrocyanid und (5 Thln.) koncentrirter Schwefelsäure (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1493). — Krystalle; Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in Weingeist, Aether, schwer in Wasser und Benzol. Beim Behandeln von Butyrchloralacetylcyanid mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein Amid $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$, das bei 96° schmilzt, im Uebrigen aber mit dem bei 119° schmelzenden Amide übereinstimmt.

γ-**Oxyvaleramid** $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von γ-Oxyvaleriansäureanhydrid oder von dem Aethylester dieser Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (NEUGEBAUER, *A.* 227, 104). — Blättchen (aus alkoholhaltigem Aether). Schmelzp.: 50°. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether, CS_2 oder Benzol. Zerfällt beim Sieden allmählich vollständig in NH_3 und das Anhydrid der γ-Oxyvaleriansäure; diese Spaltung erfolgt auch schon beim Eintröpfeln von Salzsäure in die Lösung des Amids in absolutem Alkohol.

α-**Oxyisovaleramid** $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung des entsprechenden Nitrils in dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP, *A.* 205, 27). — Grofse, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 104°. Destillirt unzersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

6. Amide der Säuren $C_6H_{12}O_3$.

α-**Oxycapronsäureamid** $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_9.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen des Esters $C_4H_9.CH(OH).CO_2.C_2H_5$ mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak (JELISAFOW, *Ж.* 12, 372). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 140—142°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

7. Amid der Säuren $C_7H_{14}O_3$.

α-**Oxyönanthsäureamid** $C_7H_{15}NO_2 = C_5H_{11}.CH(OH).CO.NH_2$. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 147°. In heifsem Wasser leicht löslich (HELMS, *B.* 8, 1170).

8. Amid der Säuren $C_8H_{16}O_3$.

α-**Oxycaprylsäureamid** $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13}.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. entsprechenden Nitrils $C_6H_{13}.CH(OH).CN$ mit 1½ Thln. Salzsäure spec. Gew. = 1,19) bei 40° stehen (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 108). — Blättchen. Schmelzp.: 150°. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

E. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die Amide der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entstehen durch Behandeln der entsprechenden Nitrile (Säurecyanide) mit Salzsäure, in der Kälte. $CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.CO.NH_2$. Durch Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure zerfallen diese Amide sehr leicht in NH_3 und die entsprechende Ketonsäure.

Bei der Einwirkung von NH_3 auf die Ester der Ketonsäuren $C_nH_{2n-2}O_3$ entstehen meist mehrere Verbindungen, die sich zum Theil durchaus nicht wie Säureamide verhalten. Da die Konstitution dieser Abkömmlinge noch nicht sicher erforscht ist, so sind die betreffenden Derivate bei den Ketonsäuren beschrieben worden.

1. Brenztraubensäureamid $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von, durch Eiswasser abgekühltem, Acetylcyanid mit der einem Molekül Wasser genau entsprechenden, Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,2). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 1566). — Dicke Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Sublimirt schon von 100° ab. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und noch weniger leicht in kaltem Benzol. Leicht löslich in $CHCl_3$ und heifsem Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade in NH_4Cl und Brenztraubensäure.

2. Propionylameisensäureamid $C_4H_7NO_2 = C_2H_5.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Propionylcyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ,

B. 13, 2121). — Flache Prismen und Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

3. Amide der Säuren $C_5H_8O_3$.

1. **Butyrylameisensäure-Amid** $C_5H_9NO_2 = C_2H_5.CH_2.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Butyrylcyanid und Salzsäure (Moritz, *Soc.* 39, 17). — Schmelzp.: 105—106°.

2. **Isobutyrylameisensäure-Amid** $C_5H_9NO_2 = (CH_3)_2.CH.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Isobutyrylcyanid und Salzsäure (Moritz, *Soc.* 39, 41). — Schmelzp.: 125—126°.

3. **Lävulinsäure-Amid** $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen des α-Anhydrides $C_5H_6O_2$ der Lävulinsäure mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak; aus Lävulinsäureäthylester und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak bei 100° (L. Wolff, *A.* 229, 260). — Sechsseitige Täfelchen (aus alkoholhaltigem Chloroform). Schmilzt bei 107—108° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2. Wird aus der wässerigen Lösung durch K_2CO_3 gefällt.

4. Ricinolsäure-Amid $C_{18}H_{35}NO_2 = C_{17}H_{33}.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (Bouis, *A. ch.* [3] 44, 96). — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. Schmelzp.: 66°.

Ricinelaïdinsäure-Amid $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Ricinelaïdin und alkoholischem Ammoniak (Rowney, *J.* 1855, 533). — Schmelzp.: 91—93°.

F. Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Brenzschleimsäure-Amid $C_5H_5NO_2 = C_5H_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäurechlorid und NH_3 (Lies, *A.* 100, 237). Aus Brenzschleimsäureäthylester und NH_3 (Schwanert, *A.* 116, 282). Entsteht nicht beim Erhitzen von brenzschleimsaurem Ammoniak. — Warzige Krystalle. Sublimirt in Nadeln, theilweise schon bei 100°. Schmelzp.: 141—142° (Wallach, *A.* 214, 227). Giebt mit PCl_5 Brenzschleimsäure-Nitril.

Malaguti (*Compt. rend.* [1846] 22, 856) beschreibt ein in vierseitigen Säulen krystallisirendes Amid $C_5H_5NO_2$, das sich in Wasser, Weingeist und Aether löst und bei 130—132° schmilzt. Die Darstellung dieses Amids ist nicht angegeben.

Aethylamid $C_7N_9NO_2 = C_5H_3O_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureäthylester und Aethylamin (Wallach, *A.* 214, 229). — Dickes Oel. Siedep.: 258° (kor.).

Aethylamidchlorid $C_7H_9NOCl_2 = C_4H_3O.CCl_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus dem Aethylamid und PCl_5 (Wallach). — Krystalle.

Brombrenzschleimsäure-Amide $C_5H_4BrNO_2 = C_5H_2BrO_2.NH_2$. 1. Amid der β-Säure. *Bildung.* Aus dem Aethylester und dieser Säure koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (Hill, Sanger, *A.* 232, 62). — Feine seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Aether und in siedendem Chloroform, schwer in CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

2. Amid der δ-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von δ-brombrenzschleimsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome (Canzoneri, Oliveri, *G.* 15, 114). Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 100°, im Rohr (Hill, Sanger, *A.* 232, 52). — Lange, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Benzol.

Dibrombrenzschleimsäure-Amide $C_5H_3Br_2NO_2 = C_5HBr_2O_2.NH_2$. 1. Amid der βγ-Säure. *Bildung.* Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 100° (Hill, Sanger, *A.* 232, 86). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, spurenweise löslich in CS_2 und Ligroïn.

2. Amid der βδ-Säure. *Bildung.* Wie das Amid der βγ-Säure (Hill, Sanger, *A.* 232, 79). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ oder siedendem Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

Tribrombrenzschleimsäure-Amid $C_5H_2Br_3NO_2 = C_5Br_3O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester dieser Säure und koncentrirtem, wässerigem NH_3 bei 100° (Hill, Sanger, *A.* 232, 95). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222—223°. Fast unlöslich in

CS_2 und Ligroïn, ziemlich schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

2. **Aethylpyromekonaminsäure** $C_7H_9NO_2$. *Bildung.* Beim Verdampfen des Acetylderivates (s. u.) dieser Säure mit Wasser (MENNEL, *J. pr.* [2] 32, 183). Beim Erhitzen von Aethylkomenaminsäure auf 210° (MENNEL). $C_5H_3O_2.N(C_2H_5).CO_2H = CO_2 + C_7H_9NO_2$. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Benzol. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 240° nicht angegriffen. Mit $KMnO_4$ entstehen Aethylamin und Oxalsäure. Auch durch Natriumamalgam wird Aethylamin abgespalten. — $C_7H_9NO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 190 bis 195°.

Acetylderivat $C_9H_{11}NO_3 = C_7H_8NO_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei 4-stündigem Erhitzen von Aethylkomenaminsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, im Rohr, auf 160° (MENNEL, *J. pr.* [2], 32, 181). $C_5H_3O_2N(C_2H_5).CO_2H + (C_2H_3O)_2O = C_9H_{11}NO_3 + CO_2 + C_2H_4O_2$. — Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in Prismen, die bei 80° das Benzol verlieren und bei 140° schmelzen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Essigsäure und Aethylpyromekonaminsäure.

G. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

1. **Diäthylglyoxylsäureamid** $C_6H_{13}NO_3 = (C_2H_5O)_2.CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Glyoxyldiäthyläthersäureäthylester, koncentrirtem Ammoniak und absolutem Alkohol in der Kälte (SCHREIBER, *Z.* 1870, 168). — Tafeln. Schmelzp.: 76,5° (SCH.); 81—82° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1477). Sublimirt bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisobutylglyoxylsäureamid $C_{10}H_{21}NO_3 = (C_4H_9O)_2.CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Glyoxyldiisobutyläthersäure-Isobutylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1479). — Krystallinisch. Schmelzp.: 42—45°.

2. **Isotrichlorglycerinsäureamid** $C_3H_4Cl_3NO_3 = CCl_3.C(OH)_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichloracetylcyanid mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dafs auf 1 Mol. $C_2Cl_3O.CN$ 2 Mol. Wasser kommen. Nach zwölfstündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit $CHCl_3$ und krystallisirt sie aus Aether um (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1937). — Dicke Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 126,5—127° und geht dann in $C_3H_2Cl_3NO_2$ über. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, mäfsig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

Verbindung $C_3H_2Cl_3NO_2 = CCl_3.C(OH)\langle{CO \atop NH}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erhitzen des Amids auf 90—100° (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1937). — Pulver. Schmelzp.: 218°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

H. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die Amide der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ werden genau wie jene der einbasischen Säuren bereitet, durch Behandeln der zusammengesetzten Aether oder der Säurechloride mit Ammoniak, oder auch durch Erhitzen der Ammoniaksalze. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfallen einige von ihnen in NH_3 und ein Säureimid. $C_2H_4(CO.NH_2)_2 = NH_3 + C_2H_4(CO)_2.NH$. Letztere werden leichter erhalten durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze. Bei vorsichtigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Base (am besten Kalk oder Baryt) nehmen die Imide 1 Mol. Wasser auf und geben Salze der Aminsäuren. $C_2H_4(CO)_2.NH + H_2O = {CH_2.CO.NH_2 \atop CH_2.CO.OH}$. Erwärmen mit überschüssiger Base führt die Aminsäure oder ihre Salze sofort in NH_3 und die Säure $C_nH_{2n-2}O_4$ über. Beim Erhitzen der Amide mit Ammoniak entsteht zunächst ein Ammoniaksalz der Aminsäure. ${CO.NH_2 \atop CO.NH_2} + H_2O = {CO.NH_2 \atop CO_2.NH_4}$. Die Aethylester der Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von wenig Ammoniak auf die Ester.

$${CO.OC_2H_5 \atop CO.OC_2H_5} + NH_3 = {CO.NH_2 \atop CO_2.C_2H_5} + C_2H_5.OH.$$

Ueberschüssiges Ammoniak bildet natürlich ein Amid.

$$\begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O_2.C_2H_5 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CO.NH_2 \\ \dot{C}O.NH_2 \end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Es leiten sich von einem neutralen Ammoniaksalz ab: das Amid und Nitril, von dem sauren Ammoniaksalz: die Aminsäure und das Imid:

$CH_2.CO_2.NH_4$ $\dot{C}H_2.CO_2.NH_4$	$CH_2.CO.NH_2$ $\dot{C}H_2.CO_2.NH_4$	$CH_2.CO.NH_2$ $\dot{C}H_2.CO.NH_2$	$CH_2.CN$ $\dot{C}H_2.CO.NH_2$	$CH_2.CN$ $\dot{C}H_2.CN$
Neutrales bernsteinsaures NH_3	Succinaminsaures NH_3	Succinamid	Cyanpropionsäureamid	Succinonitril

$CH_2.CO_2H$ $\dot{C}H_2.CO_2.NH_4$	$CH_2.CO_2H$ $\dot{C}H_2.CO.NH_2$	$CH_2.CO_2H$ $\dot{C}H_2.CN$	$CH_2.CO \rangle NH.$ $\dot{C}H_2.CO$
Saures bernsteins. NH_3.	Succinaminsäure	Cyanpropionsäure	Succinimid.

Als Zwischenprodukte, zwischen neutralem Ammoniaksalz und Nitril erscheinen das Ammoniaksalz der Aminsäure und das Amid der Cyanfettsäuren. Man sieht ferner, dass die Imide isomer mit den Cyanfettsäuren sind.

Die Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ zeigen, im Allgemeinen, ganz das Verhalten der Amide der einbasischen Säuren. Wie diese verbinden sie sich mit den Oxyden einiger schwerer Metalle. Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Radikale, besonders Alkoholradikale vertreten werden. Man erhält die Alkylderivate durch Erhitzen der Salze von Alkoholbasen oder durch Behandeln der Säureester (s. Aminsäuren) mit Alkoholbasen. I. $C_2O_4(NH_3.CH_3)_2 = C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2H_2O$. — II. $C_2O_4(CH_3)_2 + 2NH_2(C_2H_5) = C_2O_2(NH.C_2H_5)_2 + 2CH_3.OH$.

Die Aminsäuren entstehen nicht nur, durch Wasseraufnahme, aus den Imiden, sondern können auch durch Erhitzen von sauren Ammoniaksalzen dargestellt werden, obgleich hierbei sehr oft die gebildete Aminsäure gleich weiter in Wasser und Imid zerfällt. $CO_2H.CO_2H.NH_3 = CO_2H.CO.NH_2 + H_2O$. Die Aminsäuren sind kräftige, einbasische Säuren. Die Alkylderivate derselben erhält man durch Behandeln der Säureester mit Alkoholbasen. $C_2O_4(C_2H_5)_2 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$ oder durch vorsichtiges Behandeln der alkylirten Imide mit Basen $C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_2H_5 + H_2O = C_2H_4\langle{CO.NH.C_2H_5 \atop CO_2H}$. Behandelt man die Ester der alkylirten Aminsäuren mit Basen, so entstehen natürlich mehrfach alkylirte Amide. $NH(C_2H_5).CO.CO_2.C_2H_5 + NH_2.CH_3 = NH(C_2H_5).CO.CO.NH(CH_3) + C_2H_5.OH$.

Die Imide können auch durch Behandeln von Säureanhydriden mit Ammoniak dargestellt werden. $C_4H_4O_2.O + NH_3 = C_4H_4O_2.NH + H_2O$. Die Imide verbinden sich leichter mit den Oxyden einiger schweren Metalle, als die Amide. Doch kann der Wasserstoff der Imidgruppe auch direkt durch Natrium verdrängt werden. Die Imide verbinden sich nicht mit Säuren. Ihre Alkylderivate entstehen durch Erhitzen der (sauren) Salze der Alkylbasen oder durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Alkyljodiden. I. $CO_2H.C_2H_4.CO_2.NH_3(CH_3) = C_2H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_3 + 2H_2O$. — II. $C_4H_4O_2.NNa + C_2H_5J = C_4H_4O_2.N.C_2H_5 + NaJ$.

Alle Ammoniakderivate zweibasischer Säuren zerfallen beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in NH_3 und die Säure.

1. Amide der Oxalsäure $C_2H_2O_4$.

1. **Oxaminsäure** $C_2H_3NO_3 = NH_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat (BALARD, *A.* 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxaminsaures Ammoniak (TOUSSAINT, *A.* 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, *A.* 137, 105). Oxaminsäure entsteht, neben CO_2 und Oxalsäure, bei der Oxydation von Glycin mit $KMnO_4$ (ENGEL, *J.* 1874, 847). — *Darstellung.* Man kocht Oxamid mit überschüssigem Ammoniak, bis beim Erkalten kein Oxamid mehr ausfällt, sondern Drusen des Ammoniaksalzes auftreten. Dann wird die gesättigte Lösung des Ammoniaksalzes eingedampft, mit konc. HCl übersättigt und nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte die freie Oxaminsäure abfiltrirt (TOUSSAINT). — Krystallpulver, löslich in 71 Thln. Wasser bei 14°; in 58 Thln. bei 17—18°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 371. Verwandelt sich beim Kochen mit Wasser ziemlich rasch in saures Ammoniumoxalat. Oxaminsäure und Oxamäthan verhalten sich gegen höchst koncentrirte Salpetersäure wie Oxamid (FRANCHIMONT).

Salze: ENGSTRÖM, *J.* 1856, 453; BACALOGLIO, *J.* 1860, 244. — $NH_4.C_2H_2NO_3$. Monokline Krystalle (SENARMONT, *J.* 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (COPPET). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Körnern (E.). — $Na.C_2H_2NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (E). — $K.C_2H_2NO_3 + H_2O$ (E.). — $Mg(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich in 54,7 Thln. Wasser von 14° und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ca(C_2H_2NO_3)_2 + 4H_2O$. Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von 13° und in 24,6 Thln. siedenden Wassers (E.). — $Ba(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$. Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von 13° und in 25,6 Thln. bei 100°. — $Pb(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Pb(OH)(C_2H_2NO_3)$. Unlöslicher Niederschlag (BCL). — $Fe(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ni(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Cu(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$ (BCL.). — $Ag.C_2H_2NO_3$. Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan) $C_3H_5NO_3 = C_2H_2NO_3.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 46). — Würfel.

Aethylester (Oxamäthan) $C_4H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxaläther und NH_3-Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus Oxalsäuredimethylester und alkoholischem NH_3 (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *Darstellung.* Eine Lösung von (1 Mol.) Oxaläther in 2—3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmählich versetzt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). — Rhombische Blättchen. Schmilzt bei 114—115° (WALLACH). Giebt beim Erhitzen mit P_2O_5 (oder PCl_5) Cyanameisensäureester $CN.CO_2.C_2H_5$.

Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester) $C_4H_7Cl_2NO_2 = NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 8). Durch Versetzen mit 2 Vol. Ligroïn wird das gebildete $POCl_3$ aufgelöst. — Sehr unbeständige Krystalle, die fortwährend HCl verlieren und in $NH:CCl.CO_2.C_2H_5$ übergehen. Mit Wasser zerfallen sie heftig in HCl und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in HCl und Cyanameisensäureester ein. Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxaminsäureester der angewandten Alkohole (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 506). $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9.OH = HCl + NH:CCl.CO_2.C_2H_5 + C_4H_9(OH) = NH:C(OC_4H_9).CO_2.C_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + HCl + NH:C(OC_4H_9).CO_2H$ ($= NH_2.CO_2.C_4H_9$). Bleibt das zum Entfernen des $POCl_3$ benutzte Ligroïn von der Darstellung des Dichlorglycinäthers an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von $\begin{matrix}CCl_2.NH.POCl_2\\ CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (WALLACH). Dieselben schmelzen bei 128—130°, lösen sicht leicht in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in Ligroïn, sehr leicht in NH_3 und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Ammoniak giebt nicht sofort Phosphorsäurereaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus Chloroform umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in HCl, $POCl_3$ und Cyanameisensäureester.

Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan) $C_4H_2Cl_5NO_3 = C_2H_2NO_3.C_2Cl_5$. *Bildung.* Trockner Perchloroxalsäurediäthylester wird mit Ammoniakgas gesättigt und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — Nadeln oder rhombische Blätter. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthyloxalsaurem Ammoniak $(C_2Cl_5)NH_4.C_2O_4$.

Propylester $C_5H_9NO_3 = C_2H_2NO_3.C_3H_7$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 77).

Isobutylester $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_2NO_3.C_4H_9$ (CAHOURS, *Bl.* 21, 358). Schmelzp.: 89 bis 90° (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507).

Isoamylester $C_7H_{13}NO_3 = C_2H_2NO_3.C_5H_{11}$ (BALARD, *A.* 52, 314). Schmelzp.: 92—93° (WALLACH, LIEBMANN).

Allylester $C_5H_7NO_3 = C_2H_2NO_3.C_3H_5$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295).

Methyloxaminsäure $C_3H_5NO_3 = NH(CH_3).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Entsteht, neben Methylharnstoff, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ (s. Kaffeïn) mit rothem Blutlaugensalz und Kali (E. FISCHER, *A.* 215, 294). Bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyril mit $KMnO_4$ (HANTZSCH, *B.* 17, 2919). — *Darstellung.* Man zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmich (WALLACH, *A.* 184, 67). — Schmelzp.: 140° (WALLACH), 145—146° (HANTZSCH). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $K.C_3H_4NO_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (FISCHER). — $Ca(C_3H_4NO_3)_2$. Krystallisirt aus heifsen Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder Prismen mit $3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, glasglänzende, oktaëderähnliche, monokline Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf (MALY, HINTEREGGER, *M.* 1, 128). — Durch Versetzen einer neutralen Lösung der Säure mit $CuSO_4$ erfolgt erst beim Erwärmen ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag (H.).

Aethylester $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alkoholischem Methylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 242—243°. Mit Wasser und Alkohol mischbar.

Dimethyloxaminsäure $C_4H_7NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OH$. — $Ca(C_4H_6NO_3)_2$ (bei 150°). Krystallkrusten; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 315).

Aethylester $C_6H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Dimethylamin (HOFMANN, *J.* 1862, 329). — Siedep.: 242—245° (LADENBURG, *B.* 14, 2130).

Aethyloxaminsäure $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Oxaläther und Aethylamin (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *Darstellung.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthylester durch Schütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (WALLACH, *A.* 184, 58). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit koncentrirtem Kali, schon in der Kälte, Aethylamin. Wird durch Kochen mit NH_3 nicht zersetzt (H.). — $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$. Prismen (H.); bei langsamem Verdunsten entstehen grofse Krystalle mit $4H_2O$ (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 349). 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$.

Aethylester (Aethyloxamäthan) $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) koncentrirtem alkoholischem Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 59). — Flüssig. Siedep.: 244—246°. Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser schnell in Alkohol und Aethyloxaminsäure.

Aethyloxamäthanchlorid $C_6H_{11}Cl_2NO_2 = C_2H_5O.CO.CCl_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Man giefst Aethyloxamäthan zu, unter Ligroïn befindlichem, PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder grofse Prismen. Schmilzt etwas über 50°; beim Erhitzen auf 100—105° entweichen C_2H_5Cl und CO_2. Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit NH_3 erhält man Aethyloxamid.

Diäthyloxaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2.C_2O_2.OH$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Oxaläther und Diäthylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). — *Darstellung.* Man trägt die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol in 173 Thln. mit wenig Alkohol versetzten Diäthyloxaminsäureester ein, erhitzt erst für sich und verdampft dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt warm mit 110—120 Thln. Salzsäure (von 33 %). Die ausgeschiedene Säure saugt man ab und krystallisirt sie aus wenig Wasser um; den Rest der Säure gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether (WALLACH, *A.* 214, 270). — Schiefe rhombische Säulen. Schmelzp.: 99—101° (W.). In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt beim Erhitzen glatt in CO_2 und Diäthylformamid. Mit PCl_5 entsteht, bei möglichst niederer Temperatur, Diäthyloxaminsäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.Cl$, das aber beim Erwärmen in CO_2 und Chlordiäthylformamid zerfällt.

$Ca(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$. Warzige Drusen; sehr leicht löslich in Wasser; leichter als das Ca-Salz der Aethyloxaminsäure. Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ), sogar absolutem sehr leicht (DUVILLIER, BUISINE).

Aethylester $C_8H_{15}NO_3 = C_6H_{10}NO_3.C_2H_5$. Siedep.: 250—254° (HOFMANN, *B.* 3, 779). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 200° Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 268).

Isopropyloxaminsäure $NH(C_3H_7).C_2O_2.OH$. — $Ca(C_5H_8NO_3)_2$ (bei 140°). Feine, kurze Nadeln; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [2] 23, 312).

Acetyloxaminsäure $C_4H_5NO_4 = NH(C_2H_3O).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 667). Aus Oxamäthan und Acetylchlorid bei 120—130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 299). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und NH_3 (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

Oxaloxaminsäureäthylester $C_8H_{11}NO_6 = NH(C_2O_2.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$ mit Oxamäthan im Rohr, auf 130° (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt sofort äthyloxalsaures Kalium.

Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure) $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$. *Bildung.* Trockner H_2S wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit H_2S gesättigt. Die Flüssigkeit erstarrt

zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). $CN.CO.C_2H_5 + H_2S = CS.NH_2.CO_2.C_2H_5$. — Aus dem Ester lässt sich durch koncentrirtes Kali das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt. — $K.C_2H_2NSO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

Methylester $C_3H_5NSO_2 = C_2H_2NSO_2.CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200). Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_4H_7NSO_2 = C_2H_2NSO_2.C_2H_5$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat in H_2S und Cyanameisensäureester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung mit Methyljodid entsteht eine krystallinische Substanz $C_4H_7NSO_2.CH_3J$ (?). Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan. $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$ (?). Alkoholisches Ammoniak (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. substituirte Thioxamide). Beim Zusammenreiben mit koncentrirter Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösung.

Isobutylester $C_6H_{11}NSO_2 = C_2H_2NSO_2.C_4H_9$. Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

Oxalohydroxamsäure $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_2(NH.OH)_2$. *Bildung.* Das Hydroxylaminsalz $NH_3.O.C_2H_4N_2O_4$ entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylaminlösung mit (etwas über 3 Mol.) Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus dem Hydroxylaminsalz mit HCl abgeschieden, krystallisirt aus Wasser in mikroskopischen Prismen. Verpufft bei 105°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Heifse Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — Zweibasische Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind schwer- oder unlöslich in Wasser und explodiren heftig bei 130—180°.

$NH_3O.C_2H_4N_2O_4$. Blättchen. — $Na.C_2H_3N_2O_4$. — $K.C_2H_3N_2O_4$. — $Ca.C_2H_2N_2O_4$. Krystallpulver. — $Ba.C_2H_2N_2O_4 + Ba(C_2H_3N_2O_4)_2$. — $Zn.C_2H_2N_2O_4$. — $Ag_2.C_2H_2N_2O_4$.

Eine isomere Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung von mehr Oxaläther zu entstehen (LOSSEN).

2. **Oxamid** $C_2H_4N_2O_2 = C_2O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (DUMAS, *A. ch.* [2] 44, 129; 54, 240). Beim Stehen einer, mit Aldehyd versetzten, wässerigen Cyanlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure (PLAYFAIR, *J.* 1849, 293). Aus Blausäure (ATTFIELD, *A.* 128, 128) oder Cyan (RADZISZEWSKY, *B.* 18, 355) und Wasserstoffsuperoxyd. Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure (ATTFIELD). $2CNH + H_2O + O = C_2O_2(NH_2)_2$. — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 210° werden gröfsere (monokline, SCHABUS, *J.* 1854, 393) Krystalle erhalten (GEUTHER, *A.* 109, 72). Löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem (HENRY, PLISSON, *Gm.* 5, 16); löst sich in 2700 Thln. Wasser (HENRY, *Bl.* 43, 618). Löst sich in Ammoniak und Chlorcalciumlösung (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; ein anderer Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung; beim Erhitzen tritt Spaltung in NH_3 und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über. Oxamid wird von höchst koncentrirter Salpetersäure, in der Kälte sehr langsam zersetzt; es entstehen dabei CO_2, CO, N_2O und $NH_4.NO_3$ (FRANCHIMONT, *R.* 4, 195). Verhalten des Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, *Z.* 1868, 301.

Zinkoxamid $C_2O_2.N_2H_2Zn$. *Bildung.* Eine Verbindung von Zinkoxamid mit Zinkäthyl entsteht aus Zinkäthyl und Oxamid bei 100° (FRANKLAND, *J.* 1857, 419; vgl. GAL, *Bl.* 39, 648). — $C_2O_2.N_2H_2Hg$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxamid mit HgO (DESSAIGNES, *A.* 82, 233). Unlösliches Pulver. — $4C_2O_2(NH_2)_2 + 5CuO$ (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

Methyloxamid $C_3H_6N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Methyloxamäthan $C_2H_5O.C_2O_2.NH(CH_3)$ und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 70). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt und sublimirt bei 227—229°.

Dimethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Methyloxamäthan und Methylamin (WALLACH). Entsteht, neben CO_2 und NH_3, beim Behandeln von Kaffolin $C_5H_9N_3O_2$ mit Chamäleonlösung in der Kälte (FISCHER, *A.* 215, 297). Entsteht, neben Oxalsäure, beim Behandeln von Sarkosinanhydrid $C_6H_{10}N_2O_2$ (S. 952) mit verdünnter Chamäleonlösung

(MYLIUS, *B.* 17, 291). — Nadeln. Schmelzp.: 209—210° (W.); 217° (M.). Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 306). Spec. Gew. = 1,281—1,307 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Giebt mit PCl_5 Chloroxalmethylin $C_4H_5ClN_2$. Mit konentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrodimethyloxamid.

s-**Dinitrodimethyloxamid** $C_4H_6N_4O_6 = C_2O_2(N.CH_3,NO_2)_2$. s-Dimethyloxamid löst sich in abgekühlter, höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung eines äufserst unbeständigen Additionsproduktes $C_2O_2(NH.CH_3)_2 + 2HNO_3$, das, bei Abwesenheit von HNO_3, in seine Bestandtheile zerfällt. Löst man 1 Thl. Dimethyloxamid in 4—5 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure, ohne abzukühlen, lässt stehen bis Gasentwickelung eintritt und versetzt dann mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser, so fällt Dinitrodimethyloxamid aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 197; vgl. *R.* 2, 96). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in Aether und $CHCl_3$. Sublimirbar. Kaum löslich in Wasser. Entwickelt beim Erhitzen Wasser, CO_2, CN, NO. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Salpetersäure. Wird durch Aufkochen mit koncentrirter Salzsäure nicht verändert, Vitriolöl spaltet aber HNO_3 ab. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Methylamin regenerirt.

Aethyloxamid $C_4H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethyloxamäthan und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamingas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmige, aus biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.: 202—203°. Sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthyloxamid $C_6H_{12}N_2O_2$. 1. Symmetrisches $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2$ (WÜRTZ, *A.* 76, 334). — *Darstellung.* Man versetzt eine starke wässerige Aethylaminlösung, unter Abkühlung, mit reinem Oxaläther (WALLACH, *A.* 184, 33). — Nadeln. Schmelzp.: 175° (WALLACH, *A.* 214, 268); 179° (SCHIFF, *B.* 17, 1034). Spec. Gew. = 1,1685 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

2. Unsymmetrisches $NH_2.C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthyloxaminsäureäthylester und Ammoniak, in der Kälte (HOFMANN, *J.* 1861, 506). — Lange, dicke Prismen. Schmelzp.: 126—127°. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 266—268° (kor.) (WALLACH, *A.* 214, 260). Löslicher in Wasser als die isomere Verbindung. Giebt mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin.

Triäthyloxamid $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthyloxaminsäureester und Aethylaminlösung, in der Kälte (WALLACH, *A.* 214, 266). — Flüssig. Siedep.: 257—259°. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der wässerigen Lösung sehr leicht durch K_2CO_3, KOH u. s. w. abgeschieden. Liefert mit PCl_5 wenig Chloroxaläthylin u. a. Körper.

Methyläthyloxamid $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Methyloxamäthan und Aethylamin oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 67 und 70). — Schmelzp.: 155—157°. Sublimirt leicht. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Dipropyloxamide $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$. 1. Normaldipropyloxamid. Fettglänzende Blätter. Schmelzp.: 162° (WALLACH, *A.* 214, 312). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Aether.

Tetrabromdipropyloxamid $C_8H_{12}Br_4N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.CHBr.CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus Diallyloxamid und Brom (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 513). — Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln. Lässt sich aus heifsem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb 220°, ohne zu schmelzen.

2. Diisopropyloxamid (?). Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 110° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 303). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Diisobutyloxamid $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_4H_9)_2$. Feine Nadeln. Schmilzt wenig unterhalb 100° (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 301). Wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in siedendem Alkohol.

Isoamyloxamid $C_7H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxalisoamylisoamylin $C_7H_{11}N(C_5H_{11})$ durch eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (RADZISZEWSKY, SZUL, *B.* 17, 1296). — Sublimirt leicht in Nadeln. Schmelzp.: 180—181°.

Diisoamyloxamid $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_5H_{11})_2$. Schmelzp.: 128—129° (WALLACH, SCHULZE, *B.* 13, 516).

Diallyloxamid $C_8H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_5)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 154°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 274°. Löslich in heifsem Wasser (WALLACH, STRICKER, *B.* 13, 513).

Aethylenoxamid $C_2O_2.N_2H_2(C_2H_4)$ scheidet sich aus beim Mischen von koncentrirtem

alkoholischem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, *B.* 5, 247). Die davon abfiltrirte Flüssigkeit hält Aethylenoxaminsäureäthylester $N_2H_2.C_2H_4(C_2O_2.C_2H_5)_2$. Ersteres ist amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. — Der Aminsäureester krystallisirt in Schuppen und löst sich in Alkohol und Wasser.

Aethylidendioxamid $C_6H_{10}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_3)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PEAN, *A.* 128, 338). $4CN + C_2H_4O + 3H_2O = C_6H_{10}N_4O_4$. — Pulveriger Niederschlag (vgl. SCHIFF, *A.* 151, 211).

Oxalyldimethylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = C_2O_2[NH.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalyldiäthylhydrazin $C_6H_{14}N_4O_2 = (C_2H_5.NH.NH)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und einer koncentrirten wässerigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, *A.* 199, 297). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in NH_3. Wird in alkalischer Lösung von CuO, Ag_2O und HgO unter Gasentwicklung zerstört.

Oxalyldiäthylnitrosohydrazin $C_6H_{12}N_6O_4 = C_2O_2(C_2H_5.N_2H.NO)_2$. *Bildung.* Scheidet sich auf Zusatz von $NaNO_2$ zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 144—145° unter Zersetzung. Leicht löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und NH_3. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

Thioxamid (Sulfoxamid) $C_2H_4N_2SO = NH_2.CO.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Thioxaminsäureäthylester $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5$ und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird durch Ammoniak schon in der Kälte zersetzt.

Methylthioxamid $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Thioxaminsäureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

Aethylthioxamid $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$. — Kleine gelbe Nadeln (WEDDIGE).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Ammoniakderivate der geschwefelten Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich direkt mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *P.* 24, 167).

Flaveanwasserstoff $(CN)_2.H_2S = CN.CS.NH_2$. *Darstellung.* Man leitet Schwefelwasserstoffgas und überschüssiges Cyangas in einen Kolben, dessen Wände mit Wasser benetzt sind. Die gebildeten Krystalle werden durch Aether ausgezogen (VOELCKEL, *A.* 38, 319). — Gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether. Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure, NH_3 und H_2S, mit koncentrirtem in K_2S, KCN und KSCN. Giebt mit Silberlösung sofort Ag_2S und Cyangas (VÖLCKEL).

Die entsprechende Sauerstoffverbindung $CN.CO.NH_2$ ist das Cyanameisensäureamid (S. 982).

Rubeanwasserstoff (Dithioxamid) $(CN)_2.2H_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$. *Bildung.* Siehe oben. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von NaHS entsteht das Natriumsalz des Rubeanwasserstoffes (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 129). Bleibt die Lösung einige Stunden stehen, so tritt Zersetzung ein; säuert man aber sofort an, so fällt Rubeanwasserstoff nieder. — *Darstellung.* Man leitet gleichzeitig Cyangas und überschüssigen Schwefelwasserstoff in Alkohol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt (VÖLCKEL, *A.* 38, 315).

Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Verhält sich gegen Kalilauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spaltet in Oxalsäure, NH_3 und H_2S. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 150° Trimethylsulfinjodid und wenig Oxamid (WOLLNER).

Natriumsalz: WALLACH, *B.* 13, 528. — $Pb.C_2H_2N_2S_2$. Pomeranzengelber Niederschlag. Scheidet mit kochendem Wasser PbS ab. Kalilauge zerlegt sofort in PbS, SKCN und KCN.

Dithiodiäthyloxamid $C_6H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids $\begin{matrix}CCl_2.NH.C_2H_5\\CCl_2.NH.C_2H_5\end{matrix}$

(aus Diäthyloxamid und PCl_5 S. 927) (WALLACH, PIRATH, *B.* 12, 1064). — Grofse dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°.

2. Malonylamid $C_3H_6N_2O_2 = CH_2(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Malonsäurediäthylester und Ammoniak (OSTERLAND, *B.* 7, 1287). — *Darstellung.* Man lässt 1 Thl. Malonsäureester ein bis zwei Tage lang mit 2 Thln. wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,925) in der Kälte stehen, filtrirt hierauf das abgeschiedene Amid ab und wäscht es mit etwas absolutem Alkohol (M. FREUND, *B.* 17, 133). — Nadeln. Schmelzp.: 170° (HOFF, *J.* 1875, 528). Unlöslich in absolutem Alkohol. Löslich in 12 Thln. Wasser (HENRY, *Bl.* 43, 618). — $C_3H_4N_2O_2.Hg$ (bei 100°). Scheidet sich als amorphes Pulver ab, beim Eintragen von HgO in eine warme, koncentrirte, wässerige Lösung des Amids (FREUND). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in verdünnter HCl.

s-**Dimethylmalonamid** $C_5H_{10}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Malonsäureester und Methylamin (FREUND, *B.* 17, 134). Man verdampft die Flüssigkeit, sobald völlige Lösung eingetreten ist, zur Trockene und krystallisirt den Rückstand einige Male aus Benzol um. — Kleine, platte, zerfliefsliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128° (FREUND); 136° (FRANCHIMONT, *R.* 4, 199). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und Ligroïn.

s-**Dinitrodimethylmalonamid** $C_5H_8N_4O_6 = CH_2[CO.N(NO_2,CH_3)]_2$. *Bildung.* Man trägt 1 Thl. s-Dimethylmalonamid in 10 Thle. höchst koncentrirter Salpetersäure, unter Abkühlen, ein, lässt 24 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, neutralisirt das Filtrat mit Soda und schüttelt mit Aether aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 200). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Essigäther, sehr schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn.

Diäthylmalonamid $C_7H_{14}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

Aethylenmalonamid $C_5H_8N_2O_2 = C_3H_2O_2.N_2H_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 1 Mol. Aethylendiamin oder aus Malonamid und Aethylendiamin bei 170—180° (M. FREUND, *B.* 17, 137). — Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlormalonamid $C_3H_5ClN_2O_2 = CHCl(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 231). — Tafeln. Schmelzp.: 170°. Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in heifsem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton.

Dibrommalonamid $C_3H_4Br_2N_2O_2 = CBr_2(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine wässerige, auf 70—80° erwärmte Lösung von Malonamid (M. FREUND, *B.* 17, 782). — Lange, breite Nadeln oder Säulen (aus verdünnten, alkoholischen Lösungen); Oktaëder (bei langsamem Erkalten aus heifser, wässeriger Lösung). Schmilzt unter Zersetzung bei 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol oder Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Kalkmilch in CO_2, NH_3 und Bromoform. Liefert beim Kochen mit Silberoxyd mesoxalsaures Ammoniak. — $C_3H_2Br_2N_2O_2.Hg$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Dimethylamid $C_5H_8Br_2N_2O_2 = C_3Br_2O_2(NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Malondimethylamid, in warmer wässeriger Lösung, mit Brom (M. FREUND, *B.* 17. 785). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°.

Amidomalonamid $C_3H_7N_3O_2 = NH_2.CH(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Wurde einmal zufällig erhalten beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 607). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Imidomalonylamid $C_6H_{11}N_5O_4 = NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (CONRAD. GUTHZEIT, *B.* 15, 607). — Prismen (aus heifsem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

3. Amide der Säuren $C_4H_6O_4$.

1. **Succinaminsäure** $C_4H_7NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Succinimid mit der äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, *A.* 134, 136). Die Lösung wird im Exsiccator koncentrirt und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinaminsaures Baryum gefällt. MENSCHUTKIN (*A.* 162, 175) kocht (fünf Minuten lang) Succinimid mit Kalkmilch, filtrirt, sättigt das Filtrat mit CO_2, dampft ein und fällt die koncentrirte kalte Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (TEUCHERT).

Die freie Säure bildet grofse Krystalle, die sich leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol lösen. Schmilzt bei 300°, dabei in Wasser und Succinimid zerfallend. Sehr unbeständig. Geht leicht in NH_3 und Bernsteinsäure über.

Salze: TEUCHERT. Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser. — K.Ā. Aeufserst hygroskopische, blätterig-krystallinische Masse (LANDSBERG, *A.* 215, 201). — Mg.$Ā_2$ + $6H_2O$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LANDSBERG). — Ca.$Ā_2$. In Wasser äufserst leicht löslich und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln gefällt (MENSCHUTKIN). — Ba.$Ā_2$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. — Zn.$Ā_2$. — Cd.$Ā_2$ + H_2O. — Pb.$Ā_2$. *Darstellung.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit CO_2, filtrirt und fällt mit absolutem Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — Mn.$Ā_2$ + $5H_2O$. — Cu.$Ā_2$. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag, scheidet sich beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Aethylsuccinaminsäure $C_6H_{11}NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.C_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Man erhält das Baryumsalz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. — $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$. Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92).

Dibromsuccinaminsäure $C_4H_5Br_2NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäure-Monoäthylester fällt das Ammoniaksalz der Dibromsuccinaminsäure nieder (CLAUS, *B.* 15, 1845). Dasselbe löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in eisblumenartigen Formen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus dem Salze sofort Dibrombernsteinsäure aus.

Dieselbe (?) Dibromsuccinaminsäure entsteht beim Stehenlassen einer Eisessigsäurelösung von Fumaraminsäure mit Brom (MICHAËL, WING, *Am.* 6, 421). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure in NH_3 und Dibrombernsteinsäure.

Asparagin (Amidosuccinaminsäure) $C_4H_8N_2O_3 + H_2O = NH_2.C_2H_3(CO_2H).CO.NH_2 + H_2O$. *Vorkommen.* In sehr vielen Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwickelungszuständen. Es entsteht aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Bei den Papilionaceen und Mimosen dient die Asparaginproduktion zur Fortleitung der Proteïnstoffe (PFEFFER). Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (Asparagus officinalis) (VAUQUELIN, ROBIQUET), Wicken, Süfsholzwurzel, Althäawurzel, süfsen Mandeln (0,4% PORTES, *B.* 9, 1934), Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen der Papilionaceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10—12 cm lange Lupinenkeimlinge enthielten gegen 25% der Trockensubstanz an Asparagin (SCHULZE, UMLAUFT, *Jahresb. d. Agrikulturchem.* 1875, 144). Besonders reich an Asparagin (bis zu 30% der Trockensubstanz) sind Keimlinge von gelben Lupinen, die etwa zehn Tage im Dunkeln und dann einige Wochen bei beschränktem Lichtzutritt vegetiren. Es findet sich am reichlichsten in den Axenorganen der Keimlinge (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 340). — *Bildung.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester und konc. NH_3 (SCHAAL, *A.* 157, 25). — *Darstellung.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel (Scorzonera hispanica) (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der koncentrirte Auszug dialysirt (BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) keimen, presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, *A.* 68, 343). Zur Abscheidung des Asparagins benutzt man seine Fällbarkeit durch $Hg(NO_3)_2$ (SCHULZE, *B.* 15, 2855).

Grofse, rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). Verbrennungswärme für 1 g = 3,428 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 285). Dreht in wässeriger oder alkalischer Lösung die Polarisationsebene des Lichtes nach links, in saurer Lösung nach rechts (PASTEUR, *A. ch.* [3] 31, 67). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumprocenten) wurde für die Natriumlinie = + 37° 27′ gefunden, für die Lösung in Wasser = — 6° 14′ (CHAMPION, PELLET, *B.* 9, 724). Einfluss von NaOH, KCl und H_2SO_4 auf das Drehungsvermögen des Asparagins: BECKER, *B.* 14, 1031. Bei Zusatz von Essigsäure nimmt das Drehungsvermögen nach links ab, wird durch steigende Mengen von Essigsäure = 0 und dann nach rechts (B.). Molekularbrechungsvermögen = 57,06 (ber. = 57,10) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 354). — Verbindet sich mit Basen (wie eine einbasische Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren zerfällt es in NH_3 und Asparaginsäure. Verhalten des Asparagins gegen Wasser, Kalk und verdünnter Schwefelsäure: B. SCHULZE, *J. Th.* 1883, 72. Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der Gährung des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der Gährung von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, *J.* 1850, 414). Brom wirkt auf, in Wasser vertheiltes, Asparagin heftig ein und bildet

Bromoform, Di- und Tribromacetamid, CO_2, HBr, NH_4Br und eine bei 105—110° schmelzende Substanz (GUARESCHI, *J.* 1876, 776). Geht beim Kochen mit Methyljodid, KOH und Holzgeist in Fumaraminsäure über. Aethyljodid wirkt in anderer Weise ein (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 422).

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

bei	0°	10,5°	28°	40°	50°	78°	100°
in Thln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUARESCHI). 1 Thl. wasserfreies Asparagin löst sich bei 10° in 82 Thln. und bei 20° in 47 Thln. H_2O; spec. Gew. der wässerigen Lösungen: BECKER, *B.* 14, 1030. Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Nachweis des Asparagins in Pflanzensäften: E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste Substanz (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang und bestimmt den gebildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und wie viel Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Salzsäure (SACHSSE, *J. pr.* [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene, kocht den Rückstand mit $SrCO_3$ und fällt die koncentrirte Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12—24stündigem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (rauchende Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (SACHSSE, *Chem. d. Farbstoffe*, 1877, S. 264). Man kocht die Substanz zwei Stunden lang mit 7½—10 Volumprocenten koncentrirter Salzsäure, zerlegt den gebildeten Salmiak durch MgO und bestimmt das entwickelte Ammoniak titrimetrisch. 1 Mol. NH_3 entspricht 1 Mol. Asparagin (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 31, 245).

Verbindungen: DESSAIGNES, *A.* 82, 237. — $2C_4H_8N_2O_3 + HCl$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von HCl über wasserfreies Asparagin. — $C_4H_8N_2O_3.HCl$. *Bildung.* Aus wasserhaltigem Asparagin und HCl-Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fällen mit Weingeist.

$Ca(C_4H_7N_2O_3)_2$. Amorph. — $Zn(C_4H_7N_2O_3)_2$ (DESSAIGNES, CHAUTARD). — $Cd(C_4H_7N_2O_3)_2$. Prismen. — $Hg.C_4H_6N_2O_3$ (?). — $C_4H_8N_2O_3 + 2HgCl_2$. — $Cu(C_4H_7N_2O_3)_2$. Blauer Niederschlag. Entsteht beim Fällen von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA). — $Ag.C_4H_7NO_3$. — $C_4H_8N_2O_3.2AgNO_3$ (D., CH.). — Rechtsweinsaures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksweinsäure) (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

Asparaginähnliche Substanz $C_8H_{16}N_3O_6$ in den Wickensamen: RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 7, 374.

2. **Bernsteinsäureimid** (Succinimid) $C_4H_5NO_2 + H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NH + H_2O$.

Bildung. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (D'ARCET, *A.* 16, 215). Bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succinamid auf 200° (FEHLING, *A.* 49, 196). — *Darstellung.* Bernsteinsaures Ammoniak wird möglichst rasch destillirt. — Tafelförmige, rhombische Oktaëder. Das wasserfreie Succinimid wird aus trockenem Aceton in Rhombenoktaëdern erhalten (BUNGE, *A. Spl.* 7, 118). Schmelzp.: 125—126° (ERLENMEYER, *Z.* 1869, 174). Siedep.: 287—288° (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). Löst sich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Barytwasser in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim Erhitzen damit in NH_3 und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugsweise nur Succinaminsäure gebildet. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° in Succinamid über (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 181). Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Pyrrol C_4H_5N. Der Wasserstoff der NH-Gruppe kann durch Metalle (Ag,Hg) und Radikale vertreten werden. Beim Einleiten von Chlor in Succinimid bei 160° entstehen Mono- und Dichlormaleïnsäureimid. Ebenso wirkt Brom. — Verhalten gegen PCl_5, HJ: BERNTHSEN, *B.* 13, 1048. Verhalten gegen trockenes Ammoniak: RUBZOW, *Ж.* 17, 277.

Salze: LANDSBERG, *A.* 215, 200. — $Na.C_4H_4NO_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Nadeln. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Succinimidlösung mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis und fällt mit Aether. — Scheidet sich wasserfrei als Pulver oder mit $\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen Nadeln ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Lässt man die wässerige Lösung des Salzes über H_2SO_4 verdunsten, so krystallisirt succinaminsaures Kalium aus. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Wird durch Fällen einer alkoholischen Succinimidlösung mit Baryumäthylat bereitet. Leicht löslich in Wasser. Versucht man das Salz in wässerigen Lösungen darzustellen (aus Succinimid-Natrium und Baryumacetat u. s. w.), so erhält man nur succinaminsaures Baryum. — $Hg(C_4H_4NO_2)_2$. Nadeln (DESSAIGNES, *A.* 82, 234), in Wasser aufserordentlich leicht lös-

lich, ziemlich leicht in Alkohol (MENSCHUTKIN). — $C_4H_4NO_2.HgCl$. Krystallflitter, in Wasser leicht löslich (MENSCHUTKIN). — $C_4H_4NO_2.Hg.CN$ (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 93). — $3Cu(C_4H_4NO_2)_2 + Cu(OH)_2 + 9H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellblauer, voluminöser Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalz mit Kupferacetat, unter Zusatz von Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen auf 100° über in das Salz $Cu(C_4H_4NO_2)_2 + Cu(OH)_2 + 2H_2O$ (LANDSBERG). — $Ag.C_4H_4NO_2$. *Darstellung.* Man setzt $AgNO_3$ zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig NH_3 versetzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (LAURENT, GERHARDT). In wasserhaltigem Zustande $Ag.C_4H_4NO_2 + {}^1/_2H_2O$ erhält man es beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (GERHARDT, LAURENT; TEUCHERT, *A.* 134, 150) oder aus Succinimid und Silberoxyd (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119) oder durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ (LANDSBERG). Es bildet sich stets in Gegenwart von mäfsig viel NH_3. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4, wohl aber bei 80°. — Kleine Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, leichter in kochendem. Giebt mit Jod Jodsuccinimid und mit Succinylchlorid Trisuccinamid. Durch Aethyljodid wird Succinimid regenerirt (M.). Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten Säulen von $Ag.C_4H_4NO_2 + NH_3$, die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln (LAURENT, GERHARDT).

Jodsuccinimid $C_4H_4O_2.NJ$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und einer Lösung von Jod in Aceton (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr leicht löslich in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. Giebt mit Silberoxyd Succinimidsilber.

Methylsuccinimid $C_5H_7NO_2 = C_4H_4O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von bernsteinsaurem Methylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92). — Breite Lamellen. Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 234°.

Aethylsuccinimid $C_6H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Destillation von saurem bernsteinsauren Aethylamin (MENSCHUTKIN). Durch Versetzen einer Lösung von Succinimidnatrium in absolutem Alkohol mit Aethyljodid (LANDSBERG, *A.* 215, 212). — Lange lanzettförmige Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 234°. Dampfdichte 4,61 (ber. = 4,41). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Aethylpyrrol $C_4H_4N(C_2H_5)$.

3. **Succinamid** $C_4H_8N_2O_2 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Bernsteinsäureester und wässerigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, *A.* 49, 196). — Nadeln. Schmelzp.: 242° (HENRY, *Bl.* 43, 618). Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem Wasser (FEHLING); löslich in 160 Thln. Wasser (HENRY). Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Succinimid.

$Hg.C_4H_6N_2O_2 + 1{}^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 173).

Dimethylsuccinamid $C_6H_{12}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 175° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (FRANCHIMONT, *R.* 4, 201). Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrat und Bernsteinsäure.

s-Succintetramethylamid $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2H_4[CO.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine ätherische Lösung von Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 202). — Grofse Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alhohol und Benzol, weniger in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Mit höchst koncentrirter Salpetersäure entstehen Nitrodimethylamin und Bernsteinsäure.

Trisuccinamid $C_{12}H_{12}N_2O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$. *Bildung.* Aus Succinimidsilber und Succinylchlorid (in ätherischer Lösung) (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 507). $C_4H_4O_2.Cl_2 + 2C_4H_4O_2NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$. — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.

Diamidosuccinamid $C_4H_{10}N_4O_2 = NH_2.CO.CH(NH_2).CH(NH_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Diamidobernsteinsäure-Diäthylester mit (2 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 120° (CLAUS, HELPENSTEIN, *B.* 14, 625). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol.

4. **s-Isosuccindimethylamid** $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.CH(CO.NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isosuccinylchlorid und Methylamin oder aus Isobernsteinsäurediäthylester und Methylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 204). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Entbindung von CO_2 und N_2O.

4. Amide der Säuren $C_5H_8O_4$.

1. **Brenzweinsäureimid** $C_5H_7NO_2 = CH_3.CH\langle\begin{smallmatrix}CO.NH\\CH_2.CO\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei der Destil-

lation von saurem brenzweinsaurem Ammoniak (Arppe, *A.* 87, 230; vgl. Biffi, *A.* 91, 105). — Rhombische, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 66°. Siedet nicht unzersetzt über 280°. Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Liefert mit Brom bei 140—150° erst Bromcitrakonsäureimid und dann Dibromcitrakonsäureimid.

Brenzweinsäureamid $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3.CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$. Schmelzp.: 175°; löslich in 14 Thln. Wasser (Henry, *Bl.* 43, 618).

Brenzweinsäuredimethylamid $C_7H_{14}N_2O_2 = CH_3.CH.CO.NH(CH_3).CH_2.CO.NH(CH_3)]$. Schmelzp.: 113—115° (Henry, *Bl.* 43, 619).

2. **Normalbrenzweinsäureimid** (Glutarsäureimid) $C_5H_7NO_2 = CH_2\langle{CH_2.CO \atop CH_2.CO}\rangle NH$. *Bildung.* Man verdampft eine mit NH_3 neutralisirte Glutarsäurelösung erst im Wasserbade, dann über Kalk im Exsiccator und erhitzt den Rückstand in einer Retorte, so lange Gase entweichen. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt (Bernheimer, *G.* 12, 281). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 151—152°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Wasser und kochendem Benzol, fast unlöslich in Aether. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub viel NH_3, einen Kohlenwasserstoff und eine kleine Menge Piperidin $C_5H_{11}N$ (?). PCl_5 wirkt bei 50—60° lebhaft auf das Imid, unter Entwickelung von HCl und Bildung eines Chlorides, das bei der Destillation einen Körper $C_5H_6Cl_3N$ übergehen lässt. Dieser Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 60° und liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° ein Gemenge von Chlorpyridin und etwas Pyridin.

Glutaminsäureamid $C_5H_{10}N_2O_3 = CO_2H.C_3H_5(NH_2).CO.NH_2$. *Vorkommen.* Sehr verbreitet in Pflanzen. — *Darstellung.* Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt. Den Quecksilberniederschlag zerlegt man durch H_2S, neutralisirt die erhaltene Lösung mit NH_3 und dampft ein. Das ausgeschiedene Amid wird aus Wasser umkrystallisirt (Schulze, Bosshard, *B.* 16, 312). — Feine Nadeln. Löslich in etwa 25 Thln. Wasser bei 16°; unlöslich in starkem Weingeist. Wird von kalter Kalilauge langsam zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in NH_3 und Glutaminsäure. Giebt mit $Hg(NO_3)_2$ einen flockigen Niederschlag. Die wässerige Lösung ist optisch-inaktiv; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure ist schwach rechtsdrehend (Sch., *B.* 18, 390).

Nachweis des Amids in Pflanzensäften: E. Schulze, *Fr.* 22, 325. — Quantitative Bestimmung wie bei Asparagin.

Glutimid $C_5H_8N_2O_2 = NH_2.C_3H_5\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *Bildung.* Bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185—195°; aus Glutaminsäure-Aethylester und absolutem Ammoniak bei 140—150° (Habermann, *A.* 179, 251). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thle. und bei 18° — 9,1 Thle. Glutimid. — $HCl.C_5H_8N_2O_2$. Nadeln. — $Ag.C_5H_7N_2O_2$. Krystallkörner.

Glutiminsäure $C_5H_7NO_3$ s. Amidobrenzweinsäure S. 972.

3. **Dimethylmalonaminsäure** $C_5H_9NO_3 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylsuccinimid $C_6H_8O_2.NH$, beim Versetzen einer durch H_2SO_4 angesäuerten Lösung von Mesitylsäure $C_8H_{13}NO_3$ (S. 820) mit $KMnO_4$ (Pinner, *B.* 15, 580; vgl. *B.* 14, 1075). Man filtrirt vom gefällten Braunstein ab, neutralisirt das Filtrat mit K_2CO_3 und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, das Dimethylsuccinamid. Die Lösung wird dann verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dimethylmalonaminsaures Kalium ausgezogen. — Schmilzt bei 84—85°. Zersetzt sich unter Entwickelung von CO_2 bei 135°. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Dimethylmalonsäure. — $K.C_5H_8NO_3 + 2H_2O$. Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

Dimethylmalonamid $C_5H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylmalonsäure-Diäthylester und Ammoniak bei 120° (Thorne, *Soc* 39, 545). — Nadeln. Schmilzt bei 196—198° unter Imidbildung (?).

s-Dimethylmalondimethylamid $C_7H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Methylamin auf Dimethylmalonsäure-Dimethylester oder auf das Chlorid der Dimethylmalonsäure (Franchimont, *R.* 4, 206). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, leichter in Benzol. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von N_2O, Methylnitrat und Dimethylmalonsäure.

s-Dimethylmalontetramethylamid $C_9H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_2.C[CO.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Dimethylmalonsäure und Dimethylamin, gelöst in Aether (Franchimont, *R.* 4, 208). — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Siedet nicht unzersetzt bei 276°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Aether

und noch weniger in Ligroïn. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure Dimethylmalonsäure und Nitrodimethylamin.

5. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$.

1. **Adipinsäure-Amid** $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO(CH_2)_4.CO.NH_2$. Schmelzp.: 220°; löslich in 227 Thln. Wasser (HENRY, *Bl.* 43, 618).

Adipinsäure-Dimethylamid $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(CH_3).CO.(CH_2)_4.CO.NH(CH_3)$. Schmelzp.: 151—153° (HENRY, *Bl.* 43, 619).

2. s-**Dimethylbernsteinsäure-Amid** $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.NH_2$. Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei 260° (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit mäſsig verdünnter Schwefelsäure leicht in NH_3 und Dimethylbernsteinsäure.

3. a-**Dimethylbernsteinsäure-Imid** $C_6H_9NO_2 = (CH_3)_2.C\left<\begin{matrix}CO.NH\\CH_2.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Siehe Dimethylmalonaminsäure (s. S. 1098) (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 58). Beim Einleiten von NH_3 in das Anhydrid der a-Dimethylbernsteinsäure (LEVY, ENGLÄNDER, *B.* 18, 3210). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 105—107°. Destillirt unzersetzt. Fängt schon bei 60° zu sublimiren an. Ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Aether und $CHCl_3$. Wird von Säuren und Alkalien leicht zerlegt in NH_3 und Dimethylbernsteinsäure.

$K.C_6H_8NO_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, langgestreckte, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verliert bei 100° $1H_2O$ und bei 140° das zweite Molekül.

6. Pimelinsäure-Imid $C_7H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH\left<\begin{matrix}CO.NH\\CH_2.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von pimelinsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome (ROSER, *A.* 220, 276). — Kleine Nadeln (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 60°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

7. Suberaminsäure $C_8H_{15}NO_3 = NH_2.CO.C_6H_{12}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von korksaurem Ammoniak auf 170° (ARPE, *Z.* 1865, 300). Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Korksäure durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwas über 170°. Löslich in heiſsem Wasser und Alkohol.

8. Amide der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$.

1. **Sebaminsäure** $C_{10}H_{19}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{16}.CO_2H$. *Bildung.* Aus Sebacinsäureester und Ammoniak. Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacinsäureamid aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebaminsäure (ROWNEY, *A.* 82, 123). Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacinsaurem Ammoniak und wird durch Lösen des Destillates in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, *J.* 1863, 358). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

2. **Amid** $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_8H_{16}(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Sebacinsäureester und koncentrirtem NH_3 in der Kälte (ROWNEY, *A.* 82, 123). — Körner. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

I. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Amide der Säuren $C_4H_4O_4$.

1. **Amide der Fumarsäure. Fumaraminsäure** (Anhydroasparaginsäure) $C_4H_5NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyliumjodid, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist und Methyljodid einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, *B.* 12, 2118). $C_4H_8N_2O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + N(CH_3)_4J + 3HJ$. — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 217° (MICHAEL, WING, *Am.* 6, 420). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmeckt stark sauer. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Fumarsäure. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

Chlorfumaraminsäure-Aethylester $C_6H_8ClNO_3 = NH_2.CO.C_2HCl.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Chlorfumarsäureester mit (1 Mol.) fünfprocentigen, alkoholischen Ammoniaks (CLAUS, VOELLER, A. 14, 150). — Groſse Tafeln (aus Alkohol), Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heiſsem Wasser.

Fumarimid $C_4H_2O_2.NH$ (?). Beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem Ammoniak auf 160°; beim Erhitzen gleicher Aequivalente asparaginsauren Baryums und äthylschwefelsauren Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (*J.* 1850, 414; 1857, 309) ein pulveriger Körper $C_4H_5NO_3$, der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in koncentrirter heifser Salzsäure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5—6stündigem Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF (*A.* 75, 293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung $C_4H_3NO_2$. PASTEUR (*J.* 1851, 389 und 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, fumar- oder maleïnsaurem Ammoniak auf 160—200° einen Körper wiederum von denselben Eigenschaften, aber mit der Formel $C_8H_8N_2O_5$. Da alle diese Körper leicht in Asparaginsäure übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Amidobernsteinsäure zu betrachten. Dann ist aber die Bezeichnung „Fumarimid" unpassend, und es ist zu bezweifeln, ob fumarsaures (oder maleïnsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures Ammoniak. Sollte dies wirklich der Fall sein, so würden durch diese Reaktion Fumar- und Maleïnsäure sich leicht in Aepfelsäure zurückverwandeln lassen, da die Asparaginsäure, das Umsetzungsprodukt der Körper $C_4H_3NO_2$ u. s. w., durch salpetrige Säure in Aepfelsäure übergeht.

Fumaramid $C_4H_6N_2O_2 = C_4H_2O_2.(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäureester und koncentrirtem Ammoniak bei längerem Stehen in der Kälte (HAGEN, *A.* 38, 275). — Schuppen, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser. Schmelzp.: 232° (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1298).

$C_4H_6N_2O_2 + HgO$ (bei 100°). Weifses Pulver (DESSAIGNES, *J.* 1852, 527).

Diäthylfumaramid $C_8H_{14}N_2O_2 = C_4H_2O_2(NH.C_2H_5)_2$. Sublimirbare Schuppen. Schmelzp.: 182—183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

2. **Amide der Maleïnsänre. Chlormaleïnsäureimid** $C_4H_2ClNO_2 = C_4HClO_2.NH$. *Bildung.* Bei 20stündigem Einleiten von trockenem Chlor in 50 g, auf 160° erhitztes, Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2394; 17, 553). — *Darstellung.* Siehe Dichlormaleïnsäureimid. Die Mutterlaugen von der Darstellung des Dichlormaleïnimids werden mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt und endlich sublimirt. — Trimetrische Blättchen. Schmelzp.: 131°. Flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Chloroform. Wird durch Behandeln mit Chlor in Dichlormaleïnsäureimid übergeführt.

Dichlormaleïnsäureimid $C_4Cl_2O_2.NH$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen einer mit Wasser versetzten eisessigsauren Lösung von Perchlorpyrokoll-Oktochlorid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2393). $C_{10}Cl_6N_2O_2.Cl_8 + 6H_2O = 2C_4HCl_2NO_2 + 2CO_2 + 10HCl$. Die Lösung wird im Vakuum abdestillirt und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Entsteht, neben Monochlormaleïnimid, beim Einleiten von Chlor in höchstens 25 g Succinimid bei 160° (CIAMICIAN, SILBER). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Wasser scheidet sich zunächst das Dichlormaleïnimid aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig und in heifsem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Dichlormaleïnsäure und beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in CO_2, NH_3 und α-Dichlorakrylsäure. Liefert mit PCl_5 bei 160° ein Chlorid C_4Cl_7N. — $C_4Cl_2O_2.N.Ag(NH_3)$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Imids mit ammoniakalischer Silberlösung. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Chlorid $C_4Cl_7N = \begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl_2.CCl \end{matrix} \rangle N$ (?). *Bildung.* Bei 20—25stündigem Erhitzen von 4 g Dichlormaleïnimid mit 15 g PCl_5 auf 200° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 554). Man bringt das Produkt vorsichtig in Wasser und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Das Ungelöste destillirt man mit Wasser, presst das im Destillat befindliche feste Produkt ab und destillirt es unter vermindertem Druck.

Wachsweiche Masse. Schmelzp.: 70—73°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 261° bei 754 mm. Siedep.: 143—144° bei 20 mm. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Wird durch Zn + HCl in Tetrachlorpyrrol C_4HCl_4N umgewandelt. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Pyrrolroth (?).

Brommaleïnsäureimid $C_4H_2BrNO_2 = C_4HBrO_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrommaleïnimid, beim Behandeln von Succinimid mit Brom bei 160° (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — *Darstellung.* Siehe Dibrommaleïnimid. Die vom Dibrommaleïnimid abfiltrirte wässerige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 557). — Krystalle. Schmelzp.: 150,5° (CIAMICIAN, SILBER). Löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Brommaleïnamid $C_4H_3BrN_2O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine stark abgekühlte Lösung des Imids in Alkohol (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — Schmelzp.: 168—175°.

Dibrommaleïnsäureimid $C_4HBr_2NO_2 = C_4Br_2O_2.NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Brommaleïnimid und einem bei 105—120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). Beim Behandeln von Pyrrol mit einer Lösung von NaBrO (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1745). — *Darstellung.* Man tröpfelt 25 g Brom auf 10 g Succinimid bei 160°, erhitzt eine Stunde lang und digerirt dann mit ½ l Wasser. Das Ungelöste wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 556). — Monokline Säulen (aus Alkohol) (LA VALLE, *B.* 17, 557; BERTRAM, *J.* 1882, 368). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Aether und in siedendem Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit wässeriger Kalilauge in NH_3 und Dibrommaleïnsäure.

Amidomaleïnaminsäure-Aethylester $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_2H(NH_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* 60 g Chlormaleïnsäureester bleiben zwölf Stunden lang mit 300 ccm fünfprocentigen alkoholischen Ammoniaks kalt stehen (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidomaleïnamid $C_4H_7N_3O_2 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlormaleïnsäureester mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Blättchen. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

2. Amide der Säuren $C_5H_6O_4$.

1. **Itakonsäureamid** $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus Itakonsäure-Dimethylester und koncentrirtem wässerigem Ammoniak in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Kleine, durchsichtige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert beim Kochen mit Wasser sehr langsam Ammoniak, rascher durch Erhitzen auf 230°.

2. **Citrakonimid** $C_5H_5NO_2 = C_5H_4O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem citrakonsaurem Ammoniak auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274). Man destillirt das Produkt und krystallisirt das Destillat aus Wasser um (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 501). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109—110° (C., D.). Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Ammoniak in Citrakonaminsäure $C_5H_7NO_3$ über. — $Ag.C_5H_4NO_2$ (MENDINI, *G.* 15, 184).

Bromcitrakonimid $C_5H_4BrNO_2 = C_5H_3BrO_2.NH$. *Bildung.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von je 2 g Brenzweinsäureimid mit 5 g Brom auf 140—150° (MENDINI, *G.* 15, 182). Aus Citrakonimid und (1 Mol.) Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzp.: 179—182°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heifsem Wasser, leicht in kochendem Alkohol. — $Ag.C_5H_3BrNO_2$.

Dibromcitrakonimid $C_5H_3Br_2NO_2 = C_5H_2Br_2O_2.NH$. *Bildung.* Aus je 2 g Brenzweinsäureimid und 8,5 g Brom bei 140—150° (MENDINI, *G.* 15, 184). Aus 1 Thl. Citrakonimid und 3 Thln. Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzp.: 142—144°. Sublimirbar. In Wasser und Alkohol löslicher als Monobromcitrakonimid. — $Ag.C_5H_2Br_2NO_2$.

Citrakonsäureamid $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Citrakosäure-Dimethylester und koncentrirtem wässerigem Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Glasglänzende, dünne Tafeln, die beim Liegen matt und undurchsichtig werden. Bräunt sich gegen 184° und zersetzt sich bei 185—187° in NH_3 und Citrakonimid. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether.

3. **Mesakonsäureamid** $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Mesakonsäure-Dimethylester und koncentrirtem wässerigem Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1641). — Durchsichtige Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 176,5°. Spaltet bei 200° Ammoniak ab.

3. Dimethylfumarsäureimid $C_6H_7NO_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ CH_3.C.CO \end{matrix}\!\!>\!NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Anhydrids der Dimethylfumarsäure mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 610). — Trikline Krystalle (Blätter) (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 118°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HCl und liefert ein Platindoppelsalz.

4. Amide der Camphersäure.

1. **Campheraminsäure** $C_{10}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{14}.CO_2H$. *Bildung.* Man leitet

Ammoniakgas in eine kochende Lösung von Camphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_3$ in absolutem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt campheraminsaures Ammoniak, das man mit Salzsäure zerlegt (LAURENT, *A.* 60, 326).

Rechtwinkelige Prismen, ziemlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, leichter in Weingeist. Das Ammoniaksalz giebt bei der Destillation Campherimid $C_{10}H_{14}O_2.NH$. Erhitzt man es aber mit trockenem Chlorzink, so entsteht Tetrahydroisoxylol C_8H_{14} und etwas Camphoterben $C_{20}H_{32}$ (BALLO).

$NH_4.C_{10}H_{16}NO_3 + H_2O$. Schmilzt bei 100°. — $Pb(C_{10}H_{16}NO_3)_2$. Das Ammoniaksalz wird in wässeriger Lösung nicht von Bleizucker gefällt. Aus koncentrirten alkoholischen Lösungen beider Körper scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln ab. — $Ag.C_{10}H_{16}NO_3$. *Darstellung* wie beim Bleisalz. — Nadeln.

2. **Campherimid** $C_{10}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von campheraminsaurem Ammoniak auf 150—160° (LAURENT, *A.* 60, 329). — Blättchen oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Siedet unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt im zugeschmolzenen Rohre bei 180° (BALLO, *A.* 197, 332).

Camphersäureäthylimid $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von camphersaurem Aethylamin und beim Behandeln dieses Salzes mit $POCl_3$ (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 247). Beim Erhitzen von Campheräthylimid-Aethylimidin (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure im Rohr (WALLACH, KAMENSKI). $C_{14}H_{24}N_2O + H_2O = C_{12}H_{19}NO_2 + NH_2.C_2H_5$. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 271—273°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löslich in koncentrirter Salzsäure.

Campheräthylimid-Aethylimidin $C_{14}H_{24}N_2O = C_8H_{14}\left\langle{CO \atop C(N.C_2H_5)}\right\rangle N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von camphersaurem Aethylamin mit 3 Mol. PCl_5 (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 243). I. $C_8H_{14}[CO_2.NH_3(C_2H_5)]_2 + 2PCl_5 = C_8H_{14}[CO.NH(C_2H_5)]_2 + 4HCl + 2POCl_3$. — II. $C_8H_{14}[CO.NH(C_2H_5)]_2 + PCl_5 = C_8H_{14}\left\langle{CCl_2.NH.C_2H_5 \atop CO.NH.C_2H_5}\right. + POCl_3 = C_8H_{14}\left\langle{C{=}N.C_2H_5 \atop CO.N.C_2H_5}\right. + POCl_3 + 2HCl$. Durch Ueberleiten von Aethylamin über Campheräthylimidchlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und PCl_5 bereitet) (WALLACH, KAMENSKI). $C_8H_{14}\left\langle{CCl_2 \atop CO}\right\rangle N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = C_{14}H_{24}N_2O + 2HCl$. Zur Reinigung wird die freie Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt dann das reine salzsaure Salz aus. — Flüssig. Siedep.: 285—286°; spec. Gew. = 1,0177 bei 15°. Fast unlöslich in Wasser. Starke Base. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° in Aethylamin und Camphersäureäthylimid; wird aber durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert.

$C_{14}H_{24}N_2O.HCl$. Zerfliefslich, krystallinisch. — $(C_{14}H_{24}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Orangerothe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). — $C_{14}H_{24}N_2O.HJ$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodäthylat $C_{14}H_{24}N_2O.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $C_{14}H_{24}N_2O$ und C_2H_5J bei 100° (WALLACH, KAMENSKI). — Dies Jodid krystallisirt in dünnen Prismen; ist sehr schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 244—245°.

3. **Camphersäureamid** $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Camphersäurechlorid und Ammoniakgas (MOITESSIER, *A.* 120, 253). — Zähe Masse; erstarrt nach einigen Wochen zu einer festen Masse mit krystallinischem Bruche. Löslich in Aether und Alkohol. — Bildet sich auch beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Camphersäureanhydrid in absolutem Alkohol (?) (LAURENT).

K. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. Amide der Tartronsäure $C_3H_4O_5$.

1. **Tartronaminsäure** $C_3H_5NO_4 = OH.CH\left\langle{CO.NH_2 \atop CO.OH}\right.$. *Bildung.* Dialursaures Natron (1 Thl. in 17 Thln. Wasser gelöst) zersetzt sich bei 20stündigem Kochen in CO_2, NH_3 und tartronaminsaures Natron (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 82). Die (bis auf 4 Thle.) eingedampfte Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Tartronaminsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Grofse Nadeln oder Prismen. Schmilzt und zerlegt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in CO_2

und Glykolsäure. Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure entsteht. Jod ist ohne Wirkung.

$K.C_3H_4NO_4 + H_2O$. — $Ba(C_3H_4NO_4)_2 + H_2O$. Undeutliche Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. — $Pb(C_3H_4NO_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (charakteristisch). Nadeln, in heifsem Wasser leicht löslich. — $Ag.C_3H_4NO_4$. Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Tartronamid** $C_3H_6N_2O_3 = OH.CH(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Tartronsäurediäthylester und koncentrirtem wässerigem Ammoniak (M. FREUND, *B.* 17, 786). — Seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt gegen 198° (F.). Monosymmetrische, sechsseitige Blättchen; schmilzt unter Zersetzung bei 195—196° (PINNER, *B.* 18, 2854). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2. Amide der Säuren $C_4H_6O_5$.

1. **Aepfelsäureamid** $C_4H_4O_3(NH_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Sättigen von Aepfelsäure-Diäthylester mit trockenem Ammoniakgas entsteht nach 24 Stunden Malaminsäureester $C_4H_4O_3(NH_2).OC_2H_5$ als eine strahlich-krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet NH_3 ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von NH_3 in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. Malamid krystallisirt aus Wasser in rektangulären Prismen (PASTEUR, *J.* 1853, 411).

2. **Methyltartronaminsäure** (Oxyäthylsuccinaminsäure) $C_4H_7NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure und Zerlegen des gebildeten Produktes mit koncentrirter Salzsäure (BÖTTINGER, *B.* 14, 88). $CH_3.CO.CO_2H + CNH = CH_3.C(OH)CN(CO_2H)$ und $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O = C_4H_7NO_4$. Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen. — Syrup. — $Zn(C_4H_6NO_4)_2 + xH_2O$. Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. **β-Oxyamidoglutaminsäure-Aethylester** $C_5H_9N_2O_4.C_2H_5$ s. S. 973.

L. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

1. Amide der Oxycamphersäure $C_{10}H_{16}O_5$.

1. **Oxycampheraminsäure** (Amidocamphersäure) $C_{10}H_{17}NO_4 + H_2O = OH.C_8H_{13}\langle{}^{CO.NH_2}_{CO_2H} + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidocamphersäureanhydrid (s. u.) mit zehnprocentiger Kalilauge und Fällen mit Salzsäure (WREDEN, *A.* 163, 340).

Glänzende Prismen (aus Alkohol). Das Krystallwasser entweicht bei 85°. Schmilzt bei 160°, dabei in Amidocamphersäureanhydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als dieses Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Von salpetriger Säure, koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid übergeführt.

$Ca(C_{10}H_{16}NO_4)_2 + 2H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz $Ca.C_{10}H_{15}NO_4$ konnte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung scheidet bei 60° Amidocamphersäureanhydrid aus.

2. **Oxycamphersäureimid** (Amidocamphersäureanhydrid) $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.C_8H_{13}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Bromcamphersäureanhydrid wird mit koncentrirtem Ammoniak so lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gelöst ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisirt (WREDEN, *A.* 163, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt von 150° an. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Salpetrigsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Geht beim Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge in Amidocamphersäure über und mit koncentrirtem Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

2. Phoronsäureimid $C_{11}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{16}O_3.NH$. *Bildung.* Aus Phoronsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (PINNER, *B.* 14, 1080). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

Phoronsäureamid. *Bildung.* Aus Phoronsäurediäthylester und alkoholischem Ammoniak (PINNER, *B.* 14, 1079). — Glänzende Prismen. Schmilzt oberhalb 300°.

M. Amide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Amide der Säuren $C_6H_4O_5$.

1. **Komenamid** $C_6H_5NO_4 = OH.C_5H_2O_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Komensäureäthylesters scheidet sich das Ammoniaksalz des Komenamids ab. Durch Behandeln mit Salzsäure wird daraus das freie Komenamid gewonnen (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 282). — Blättchen (aus heiſsem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol. Wird von heiſsem Wasser nicht zersetzt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in NH_3 und Komensäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Verbindet sich mit Basen.

Das Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Stehen über H_2SO_4 verliert es Ammoniak. — $K.C_6H_4NO_4 + H_2O$. Kleine, gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. **Dehydroschleimsäureamid** $C_6H_6N_2O_3 = C_4H_2O(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von Dehydroschleimsäurechlorid $C_6H_2O_3.Cl_2$ in absolutem Aether (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 48). — Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmilzt nicht bei 240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in heiſsem Wasser.

2. Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2$.
Bildung. Aus Cholsäureäthylester und möglichst koncentrirtem alkoholischem Ammoniak bei 130°. Entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 308; vgl. BAUMSTARK, *B.* 6, 1186). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmelzp.: 115° (H.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

N. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

1. Mesoxalsäureamid $C_3H_6N_2O_4 = (OH)_2.C.(CO.NH_2)_2$.
Bildung. Aus Mesoxalsäurediäthylester und wässerigem Ammoniak (PETRIEW, *Ж.* 10, 76). — Gelbliche, zerflieſsliche Tafeln. Röthet sich stark an der Luft.

2. Amide der Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Tartraminsäure $C_4H_7NO_5 = NH_2.CO.C_2H_2(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Verdunsten eines Gemenges von Weinsäurediäthylester und wässerigem Ammoniak (GROTE, *A.* 130, 203). Man erhält hierbei weiche Efflorescenzen von weinsaurem Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem Ammoniak, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup. — $Ca(C_4H_6NO_5)_2 + 6H_2O$. Groſse tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_4H_6NO_5)_2 + 8H_2O$. — $Pb_3(C_4H_4NO_5)_2$.

Aethylester. *Bildung.* Bei der Einwirkung von wenig (alkoholischem) Ammoniak auf Weinsäurediäthylester (DEMONDESIR, *A.* 80, 303). — Trimetrische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 416).

Rechtsweinsäureamid $C_4H_8N_2O_4 = CO.NH_2.CH(OH).CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Weinsäurediäthylester und Ammoniak (DEMONDESIR, *A.* 80, 303). — *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (GROTE, *A.* 130, 202). — Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Hg.C_4H_6N_2O_4$ (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.).

Verbindet sich mit dem Amid der (aktiven) Aepfelsäure zu einer gut krystallisirten Verbindung, die sich in 5,5 Thln. Wasser von 20° löst (PASTEUR).

Linksweinsäureamid $C_4H_4O_4(NH_2)_2$ verbindet sich mit dem Amid der aktiven Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in weniger als 3 Thln. kalten Wassers löst (PASTEUR).

O. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

Amide der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$.

Monoamid $C_9H_{13}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des flüssigen Camphoronsäure-Monoäthylesters (HJELT, *B.* 13, 798). — Schmelzp.: 212°.

Diamide $C_9H_{16}N_2O_4$. 1. *Bildung.* Durch Erhitzen von Camphoronsäure-Diäthylester mit Ammoniak auf 115—130° (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160°. Verliert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure nur die Hälfte des Stickstoffes als NH_3; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100—110°. Dem bei der Behandlung mit HCl resultirenden Körper kommt die Formel $C_9H_{15}NO_5$ zu; er bildet lange, bei 212° schmelzende Nadeln.

2. Verbindung $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des festen Camphoronsäure-Monoäthylesters (HJELT, *B.* 13, 798). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Zersetzt sich bei 70°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_3 und Camphoronsäure. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge nur 1 Mol. Ammoniak.

P. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$.

Amide der Citronensäure $C_6H_8O_7$.

1. **Citromonoaminsäure** $C_6H_9NO_6 = OH.C_3H_4(CO_2H)_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Siehe Citrodiaminsäure (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2686). — *Darstellung.* Siehe Citramid. Die syrupdicke Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird mit $AgNO_3$ und vorsichtig mit NH_3 versetzt. Hierbei fällt zuerst das Ammoniaksalz der Citromonoaminsäure aus, das man sofort abfiltrirt. — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Aeufserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser rasch in NH_3 und Citronensäure. Verhält sich gegen koncentrirte Schwefelsäure wie Citramid. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Gelblichweifser, pulveriger Niederschlag.

Citrazinsäure (Dioxypyridincarbonsäure?) $C_6H_5NO_4 = (OH)_2.C_5H_2N.CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von 1 Thl. Citramid, Citromono- oder Diaminsäure, mit 4—5 Thln. Schwefelsäure von 70—75 % (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2687). $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$. Man giefst die erhaltene Lösung in das zwei- bis dreifache Volumen Wasser und reinigt den gebildeten Niederschlag durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl. — Mikroskopische Platten (aus konc. HCl). Verkohlt erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Aeufserst wenig löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in heifser koncentrirter Salzsäure. Löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien; die Lösungen, namentlich die ammoniakalische, färben sich an der Luft bald bläulich. Bringt man eine Spur der Säure in eine heifse, möglichst neutrale Lösung von Kaliumnitrit, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Bleibt beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen KCN und Oxalsäure. Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in NH_3 und Tricarballylsäure. $C_6H_5NO_4 + 2H_2O + H_2 = C_6H_8O_6 + NH_3$. Liefert mit PCl_5 Dichlor-p-Pyridincarbonsäure. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, jene der Erden schwer löslich. Beide Reihen von Salzen bläuen sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Methylester $C_7H_7NO_4 = C_6H_4NO_4.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 220° unter Bräunung. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in Wasser. Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Aethylester $C_8H_9NO_4 = C_6H_4NO_4.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester (BEHRMANN, HOFMANN).

Diacetylderivat $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3NO_4(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Citrazinsäure in kochendem Essigsäureanhydrid (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Krystallinisch. Wird schon durch Wasser oder Alkohol verseift.

2. **Citrodiaminsäure** $C_6H_{10}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Citromonoaminsäure und Citramid, aus Citronensäuretrimethylester und wässerigem Ammoniak (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2685). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird zum Syrup verdunstet, dieser mit gewöhnlicher Salpetersäure angesäuert und dann mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt. Hierbei fällt Citrodiaminsäure aus, die man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol reinigt. — Blättchen. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Abgabe von NH_3. Verhält sich gegen koncentrirte Schwefelsäure wie Citramid. — Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser.

3. **Citramid** $C_6H_{11}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH_2)_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Citronensäuretrimethylester mit 4—5 Thln. wässerigem Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88 (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2684; vgl. SARANDINAKI, *B.* 5, 1101; KÄMMERER, *B.* 8, 736). Wendet man schwächeres Ammoniak an, so entsteht weniger

Citramid und dafür mehr Citromono- und -diaminsäure. — Krystalle. Bräunt sich oberhalb 200° und schmilzt bei 210—215° zu einer schwarzen Flüssigkeit. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,7 Thle. und bei 100° 33,3 Thle. Amid. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert beim Erhitzen mit konc. HCl oder Schwefelsäure Citrazinsäure.

Q. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$.

Amide der Säuren $C_6H_{10}O_8$.

1. **Zuckersäureamid** (Saccharamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäurediäthylester (HEINTZ, *J.* 1859, 290). — Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

2. **Schleimsäureamid** (Mucamid) $C_6H_{12}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Schleimsäurediäthylesters mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 27, 513). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,589 bei 13,5°. Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der trocknen Destillation Carbopyrrolamid, CO_2, NH_3, Paracyan und etwas Brenzschleimsäure.

R. Amid der Säuren $C_nH_{2n-4}O_8$.

Desoxalsäureamid s. Desoxalsäure S. 711.

S. Amid der Säuren $C_nH_{2n-6}O_8$.

Acetylentetracarbonylamid $C_6H_{10}N_4O_4 = NH_2.CO.CH(CO.NH_2).CH(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Tetrāthylester der Acetylentetracarbonsäure $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$ und Ammoniak (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2788). — Kurze, rechtwinkelige Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

XXXX. Säurenitrile (Cyanide).

A. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5) ein Molekül Wasser und gehen in Nitrile über. $C_nH_{2n-1}O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}N$ (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 333). Die Nitrile sind identisch mit den Alkoholcyaniden (KOLBE, FRANKLAND, *A.* 65, 297; vgl. *J. pr.* [2] 16, 30). Man erhält sie aus KCN und Alkyljodiden oder durch Destillation von KCN mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch bei der Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium neben Amiden (LETTS): $2C_2H_3O.OH + KSCN = C_2H_3N + K.C_2H_3O_2 + CO_2 + H_2S$. Die Säuren der Fettreihe liefern meist Amide, während mit Säuren der aromatischen Reihe fast ausschließlich Nitrile entstehen. Weil bei dieser Reaktion die Hälfte der Säuren verloren geht, empfiehlt KRÜSS (*B.* 17, 1767) die (aromatischen) Säuren mit Bleirhodanid auf etwa 190° zu erhitzen. $2C_7H_5O.OH + Pb(SCN)_2 = 2C_7H_5N + PbS + 2CO_2 + H_2S$. SCHÜTZENBERGER (*A.* 123, 271) erhielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanid. $C_2H_3O.Cl + AgCNO = AgCl + C_2H_3O_2.CN = AgCl + C_2H_3N + CO_2$.

Die Nitrile, namentlich die kohlenstoffreicheren, entstehen durch Eingießen eines Gemisches der Amide $C_nH_{2n+1}NO$ und 3 Mol. Brom in überschüssige Natronlauge (von 10%). Es resultirt hierbei aus dem Amid einer Säure mit C_n das Nitril einer Säure mit C_{n-1} (HOFMANN, *B.* 17, 1407). Die Ausbeute an Nitril ist aber keine große, da nebenbei aus den Säureamiden noch primäre Alkoholbasen und substituirte Harnstoffe entstehen (s. Säureamide S. 981). Die Bildung der Nitrile erfolgt dadurch, daß das entstandene primäre Amid ein Dibromderivat bildet, welches durch die Natronlauge in HBr und das

Nitril zerlegt wird (HOFMANN, *B.* 17, 1920). 1. $C_8H_{17}.CO.NH_2 + Br_2 + 4NaOH = C_8H_{17}.NH_2 + 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$. 2. $C_8H_{17}.NH_2 + Br_4 + 2NaOH = C_8H_{17}.NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$. 3. $C_8H_{17}.NBr_2 + 2NaOH = C_7H_{15}.CN + 2NaBr + 2H_2O$.

Säurenitrile können aus den zugehörigen Aldehyden gebildet werden, indem man diese — durch Hydroxylamin — in Aldoxime umwandelt und letztere mit Essigsäureanhydrid erwärmt. $C_6H_{13}.CHO + NH_3O = C_6H_{13}.CH:N.OH + H_2O = C_6H_{13}.CN + 2H_2O$.

Nitrile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), und zwar entstehen sie dort durch die Einwirkung von NH_3 auf die Fettsäuren im Knochenfett (Leim liefert bei der trocknen Destillation keine Nitrile). Die Nitrile folgender Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr geringer Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapronsäure, Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 65).

Einige Nitrile werden, neben Holzgeist, beim Glühen der abgedampften Melassenschlempe erhalten, nämlich: $CH_3.CN$ (in überwiegender Menge), $C_2H_5.CN$, Normal-$C_3H_7.CN$, Iso-$C_4H_9.CN$ (VINCENT, *Bl.* 31, 156).

Die Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in NH_3 und Säuren. Besonders leicht erfolgt die Zerlegung mit HCl oder H_2SO_4. Wirken diese Säuren auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1590), die durch Wasser zersetzt werden. Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Mischung aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen salzsaure Imidoäther. $HCN + C_2H_5.OH + HCl = NH:CH.OC_2H_5.HCl$. Die Nitrile verbinden sich mit Schwefelwasserstoff zu Thioamiden: $CH_3.CN + H_2S = CH_3CS.NH_2$. Beim Erhitzen der Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituirte Säureamide. Beim Erhitzen mit Natrium erhält man polymere Verbindungen, die sich wie einsäurige Basen verhalten. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129) $CH_3.CN + 4H = CH_3CH_2.NH_2$. Die Nitrile verbinden sich mit Metallchloriden, wie $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 280. Ihre Verbindungen mit trocknem HJ, HBr und HCl werden schon durch kaltes Wasser in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und NH_4J u. s. w. zerlegt. Die Nitrile verbinden sich mit Hydroxylamin zu Amidoximen. $CH_3.CN + NH_3O = CH_3.C(NH_2):N.OH$.

Bildungswärme der Nitrile: THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 317, 382, 394. Der Unterschied der Bildungswärme von Propionitril C_3H_5N und Acetonitril C_2H_3N beträgt 43,810 Cal., also so viel wie gewöhnlich bei homologen Verbindungen. Aber dieser Unterschied ist bei Acetonitril (Bildungswärme = 60,500 Cal.) und Blausäure (Bildungswärme = 10,900 Cal.) erheblich gröfser, nämlich = 49,600 Cal.

1. Ameisensäurenitril.

Cyanwasserstoff (Formonitril, Blausäure) HCN. *Vorkommen.* Als Amygdalin (mit Glykose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschlorbeerblättern u. s. w. — *Bildung.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLOT, *J.* 1873, 293) oder durch Erhitzen auf 500—550° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, *A.* 150, 60). $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$; ebenso aus Stickstoff und Benzol; NH_3 und Aetherdampf ... (PERKIN, *J.* 1870, 399). Methylamin zerfällt bei Rothgluth in NH_3, HCN, CH_4 und Wasserstoff (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 454) (technische Darstellung von Blausäure, KCN u. s. w.). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). Beim Durchleiten von NH_3 und $CHCl_3$ durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von $CHCl_3$ mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° entstehen Cyanammonium und Salmiak (HEINTZ, *B.* 100, 369; CLOËZ, *J.* 1858, 345). $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl$. Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, *A.* 144, 116). Die Bildungsweisen der Blausäure aus Chloroform lassen sich zurückführen auf die Bildung derselben aus Ameisensäure. Ameisensaures Ammoniak serfällt bei der trocknen Destillation in Blausäure und Wasser (DÖBEREINER, *A.* 2, 90). $CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O$. Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure z. B. von Weingeist, Paraffin (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66), vielleicht weil hierbei zunächst Oximidoverbindungen R:N.OH entstehen, die leicht in CO_2, HCN und Wasser zerfallen (HANTZSCH, *A.* 222, 65). Beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure ...) mit Natronlauge (HÜBNER, POST, *B.* 5, 408). Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallcyanide, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanide des Eisens und Kobaltes werden

durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstossenem, gelbem Blutlaugensalz, 7 Thln. H_2SO_4 und 14 Thln. Wasser (WÖHLER, *A.* 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässerige Säure und fängt nur die anfangs übergehenden Theile auf. Dieselben werden durch $CaCl_2$ entwässert und aufs neue destillirt.

Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 26,5°; erstarrt bei —15° (GAY-LUSSAC). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew.: = 0,70583 bei 7°, = 0,6969 bei 18° (GAY-LUSSAC). Verbrennungswärme (bei 18°) = 158,620 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 2, 389; 4, 127). BERTHELOT (*A. ch.* [5] 23, 256) findet die Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) = 159,3 Cal. Molekularbrechungsvermögen = 10,17 (ber. = 10,55) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. — Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GAUTIER). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, *A.* 18, 70; vgl. BUSSY, BUIGNET, *J.* 1863, 306). Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser findet starke Temperaturerniedrigung (von + 14° bis zu — 9°) und Volumverminderung statt (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 64, 69). Tension der wässerigen Blausäure: BUSSY, BUIGNET (*J.* 1864, 77). Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässerigen Blausäure: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 103. Blausäure zerfällt beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Porzellanröhre in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, TROOST, *J.* 1869, 307).

Wasserfreie Blausäure geht bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, *J.* 1876, 308). Koncentrirte, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in CO_2 und NH_3 (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Mit wässerigem Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich Blausäure zu Oxamid. Angesäuerte Chamäleonlösung wirkt auf Blausäure nicht in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird die Blausäure oxydirt (PÉAN, *J.* 1858, 584). Mit wässeriger Blausäure erzeugt Chlor gasförmiges Chlorcyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chlorcyan um. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester $C_8H_{15}ClN_2O_4$. Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt (MENDIUS); dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über, auf 110° erhitztes, Platinschwarz (DEBUS, *A.* 128, 200). Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Haloïdsäuren (HCl, HBr, HJ) zu krystallisirten Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in NH_4Cl und Ameisensäure ($CNH.HCl + 2H_2O = NH_4Cl + CH_2O_2$), und von Alkohol in Ameisensäureester und Methenylamidinsalze. Versetzt man gut gekühlte Blausäure mit 1 Mol. höchst koncentrirter Salzsäure, so wird wesentlich Formamid $CHO.NH_2$ gebildet (CLAISEN, MATTHEWS, *B.* 16, 311). Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von NH_4Cl, C_2H_5Cl, Ameisensäureäthylester und Diäthylglyoxylsäureester $CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475). $2CNH + 3C_2H_6O + H_2O + 2HCl = CH(OC_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2NH_4Cl$. Wendet man, statt absoluten Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Diisobutylglyoxylsäureisobutylester. Wie alle anderen Nitrile $C_nH_{2n+1}.CN$ verbindet sich die Blausäure mit Metallchloriden ($SnCl_4$, $SbCl_5$ . . .).

Eisessig wirkt erst bei 200° auf Blausäure ein und erzeugt dann wahrscheinlich Acetylformamid. $CHN + C_2H_4O_2 = C_2H_3O.NH(CHO)$. Destillirt man das Produkt, so geht Acetamid über, während CO entweicht (GAUTIER, *A.* 150, 188). $C_2H_3O.NH(CHO) = C_2H_3O.NH_2 + CO$. Beim Erhitzen von wässeriger Blausäure mit etwas Essigsäure, im Rohr, entstehen Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, Methylxanthin $C_6H_6H_4O_2$, NH_3 u. a. Körper (GAUTIER, *Bl.* 42, 142). Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthet kaum Lackmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base, so dass Doppelcyanide entstehen können. $ZnO + K_2CO_3 + 4HCN = Zn(CN)_2.2KCN + 2H_2O + CO_2$. Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärmeeinheiten entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HJ (THOMSEN, *J.* 1869, 113; 1870, 118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, *J.* 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KCN) theilweise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, *J.* 1878, 114). Die Blausäure verbindet sich mit Aldehyden (siehe Seite 744) und lagert sich direkt an einige Körper von basischem Charakter an (z. B. Rosanilin), ohne hierbei ein einfaches Hydrocyanid

zu bilden. Ueber einige Reaktionen der Blausäure, resp. Cyanide sehe man bei Cyankalium nach. — Die Blausäure ist ein heftiges Gift: 1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELE, waren die giftigen Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch Schütteln von Cyanquecksilber mit Eisenfeile und wässeriger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber „schmeckte". $Hg(CN)_2 + Fe + H_2SO_4 = 2HCN + FeSO_4 + Hg$. Im Alterthum benutzte man die Blausäure als Gift. Die egyptischen Priester bereiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und tödteten damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. Als Gegengift benutzt man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tagen, noch Blausäure nachweisen. Die Blausäure wurde zuerst von GAY-LUSSAC rein dargestellt (1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

Reaktionen auf Blausäure. Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxyden entsteht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. Bei einem Gehalt von 1 Thl. Blausäure in 50 000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (LINK; MÖCKEL, *Fr.* 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126) und einem Tropfen sehr verdünnter Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (ALMEN, *Fr.* 11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid auf Rhodanammonium. $(NH_4)_2S_2 + CNNa = NaSCN + (NH_4)_2S$. (Empfindlichste Reaktion auf HCN; noch bei einer Verdünnung von 1 : 40000000 nachweisbar) (LINK, MÖCKEL).

Quantitative Bestimmung der Blausäure. Durch Fällen mit Silberlösung aus schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags (AgCN) auf einem gewogenen Filter.

Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* 77, 102). Die freie Blausäure wird mit Aetzkali bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, dann etwas NaCl zugegeben und mit $^1/_{10}$ Normalsilberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Anfangs verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes AgCN.KCN. Ist alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Silberlösung die Bildung eines Niederschlages von AgCl. Jedes Atom Silber entspricht demnach 2 Mol. Blausäure ($2KCN + AgNO_3 = AgCN.KCN + KNO_3$). Solange noch freies KCN in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung keinen Niederschlag, denn $AgCl + 2KCN = AgCN.KCN + KCl$.

Verbindungen der Blausäure mit **Haloïdsäuren.** 2CNH.3HCl (?). *Darstellung.* Man leitet bei —10° trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt dann die Masse auf 35—40° und lässt wieder erkalten (GAUTIER, *A.* 145, 118). Man leitet trocknes Salzsäuregas in ein auf —10° bis —15° abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. wasserfreier Blausäure und 3—4 Vol. (über P_2O_5 entwässerten) Essigäther. Die gesättigte Lösung bleibt einige Stunden im Kältegemisch stehen und wird dann mit Essigäther und hierauf mit absolutem Aether gewaschen (CLAISEN, MATTHEWS, *B.* 16, 309). — Prismatisch-krystallinische Masse. Schmilzt gegen 180° zur braunschwarzen Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Essigäther. Raucht stark an feuchter Luft; löst sich unter Zersetzung in Wasser und Alkohol. Zerfällt an der Luft rasch in NH_4Cl und Ameisensäure. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol Ameisensäureäthylester und Methenylamidin CH_4N_2. Löslich in Eisessig; bei 50—60° entwickelt die Lösung viel HCl. Von trocknem Ammoniak wird die Verbindung in NH_4Cl und NH_4CN gespalten.

2CNH.3HBr. *Darstellung.* Wie die Salzsäureverbindung (GAL, *A. ch.* [4] 17, 141; vgl. GAL, *A.* 138, 38; CLAISEN, MATTHEWS). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb 100° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol heftig zersetzt.

CNH.HJ. Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbindung und ist beständiger (GAUTIER, *A.* 138, 36; GAL, *A.* 138, 38). Rhomboëdrische Krystalle. Lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren. Verflüchtigt sich bei 350—400°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Verbindungen von Blausäure mit **Chloriden:** WÖHLER, *A.* 73, 226; KLEIN, *A.* 74, 85. — Chlorborcyanwasserstoff: MARTIUS, *A.* 109, 81. — $TiCl_4.2CNH$. *Bildung.* Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe Rhombenoktaëder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfliesst. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. — $SnCl_4.2HCN$. Sehr

flüchtige Krystalle (K.). — $SbCl_5.3HCN$. Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung (K.). — $FeCl_3.2HCN$. Sehr zerfliefsliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

Bromacetylblausäure: GAL, *A.* 138, 40.

Polymere Blausäure (Amidomalonsäurenitril) $(CNH)_3 = NH_2.CH(CN)_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von wässeriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGE, *B.* 6, 99; WIPPERMANN, *B.* 7, 767). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festen Cyankaliums, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAULT, *Bl.* 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Trikline(?) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 140°, schmilzt bei raschem Erhitzen bei 180°. Verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,55 Thle. und bei 100° 9—10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_3, HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Barythydrat oder Salzsäure in CO_2, NH_3 und Glycin gespalten. $NH_2.CH(CN)_2 + 4H_2O = NH_2.CH(CO_2H)_2 + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + 2NH_3$. — $(CNH)_3.3HCl + 3H_2O$. Amorphe, schwarze Masse. Wandelt sich beim Stehen im Exsiccator in $(CNH)_3.HCl$ um (LESCOEUR, RIGAULT).

Cyanmetalle. In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelst seines Kohlenstoffes oder seines Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist an Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium = $K.C{\equiv}N$. Aber das Cyansilber verhält sich gegen einige Alkyljodide, als ob das Silber an Stickstoff gebunden wäre, also = $AgN{\equiv}C$; gegen andere Jodide verhält es sich wie $Ag.C{\equiv}N$. Die organischen Cyanverbindungen zerfallen streng in Cyanide RCN und Isocyanide (Isonitrile) R.N.C, wo die Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanide $R.C⋮N$ bleibt der Kohlenstoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden: $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$; — $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$. Bei den Spaltungen der Isocyanide trennt sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab: $CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + CH_2O_2$. Nur die Alkalicyanide und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanide sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkalicyanide vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen: alle anderen Cyanide zersetzen sich beim Glühen. Alle (einfachen) Cyanide geben beim Kochen mit Salzsäure ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanide der schweren Metalle haben eine sehr grofse Neigung Doppelcyanide zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelcyanide sind löslich in Wasser; daher löst sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf in überschüssigem KCN. Viele Metalle (Zn, Cu, Fe...) lösen sich unter Wasserstoffentwickelung in wässeriger Cyankaliumlösung unter Bildung von Doppelcyaniden. Auch Oxyde und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht beim Glühen mit KCN in Platincyankalium über.

Von den Doppelcyaniden zeichnen sich einige (besonders jene des Eisens, der Platinmetalle und des Kobalts) durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelcyanide beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure ausgeben, entlässt gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2$, bei der Destillation mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte seines Cyans. (In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkalicyanid von der Säure angegriffen.) Mit koncentrirter kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutlaugensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure: $4HCN.Fe(CN)_2$. Diese beständigen Doppelcyanide sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelcyanide. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), werden alle Doppelcyanide zerlegt. (Analyse derselben). $4KCN.Fe(CN)_2 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$ (ROSE, *Fr.* 1, 194, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROSE), besonders mit ammoniakalischer (WEITH, *Z.* 1869, 381), werden Doppelcyanide leicht und vollständig zerlegt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 4Ag(NO_3) + 2NH_3 + H_2O = 4AgCN + 2NH_4.CN + 4KNO_3 + FeO$. Beim Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanide heftig.

Quantitative Analyse der Cyanide (H. ROSE, *Fr.* 1, 193, 288). Man erhitzt dieselben mit koncentrirter Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. — Man kocht die (einfachen oder Doppel-) Cyanide mit Wasser und HgO; dann geht alles Cyan als $Hg(CN)_2$ in Lösung, während die Metalle als Oxydhydrate ausgeschieden werden.

Bildungswärme von Cyanverbindungen (HCN, KCN, NH_4.CN, $Hg(CN)_2$, CNOK, CNCl, CNJ, CNBr): BERTHELOT, *J.* 1871, 76; 1874, 113. Bildungs- und Lösungswärme der Cyanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 482; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 3, 466, 476, 512.

Cyanammonium NH_4.CN. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Berz. Jahresb.* 22, 84). Aus $CHCl_3$ und NH_3 s. Blausäure. — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von Salmiak und KCN (BERZELIUS) oder $Hg(CN)_2$ (BINEAU) oder von 3 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 2 Thln. Salmiak (BINEAU) auf 100°. Um eine wässerige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. H_2O (ITTNER). — Würfel. Siedep.: 36° (GAY-LUSSAC). Dampfdichte = 0,79 (ber. = 1,53) (BINEAU, *A.* 32, 230; TROOST, DEVILLE, *J.* 1863, 17). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig. Bildungswärme des Cyanammoniums: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

Tetramethyliumcyanid $N(CH_3)_4$.CN s. S. 902.

Cyannatrium NaCN. *Darstellung.* Durch Einleiten von wasserfreier Blausäure in eine alkoholische Natronlösung (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 484). — Krystallpulver. Löst man es in siedendem Alkohol (von 75%), so krystallisirt es, beim Erkalten, mit $2H_2O$ aus. Verdunstet man aber eine Lösung von NaCN in kaltem Alkohol (von 75%) über Aetzkalk, so scheidet sich das Salz mit $1H_2O$ aus.

Cyankalium KCN. *Darstellung.* Beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz entsteht wohl reines KCN, aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockener, sulfatfreier Potasche (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei Dunkelrothgluth, bis eine herausgenommene Probe weiſs erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem Präparat ist Kaliumcyanat beigemengt. $4KCN.Fe(CN)_2 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$. — Ein cyanatfreies (mit NaCN gemichstes) KCN lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz mit (zwei Atomen) Natrium bereiteten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840). $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$. — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl. KHO in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet.

Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Die wässerige Lösung entwickelt beim Kochen NH_3 und hält Ameisensäure. Trockenes Kohlensäuregas ist auf trockenes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden. $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$ (NAUDIN, MONTHOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei 500—600° Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und KCN einwirken, so verläuft die Reaktion gröſstentheils nach der Gleichung: $4KCN + Pt + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2$ (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden CO_2, NH_3 und KOH gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen salpetrige Säure, HNO_3, Ameisensäure, Oxalsäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). In alkalischer Lösung wird viel salpetrige Säure gebildet und nur wenig Harnstoff, in durch H_2SO_4 angesäuerter Lösung aber viel Harnstoff (BAUDRIMONT, *Bl.* 35, 436).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden (Oxychloriden, Salzen), sondern auch aus Sulfiden ($As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO$; — $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KSCN$). In wässeriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate (S. 113). Cyankalium dient häufig zur Darstellung von organischen Cyaniden (s. S. 86), doch kann es oft mit Erfolg durch gelbes Blutlaugensalz vertreten werden (S. 87). Durch Cyankalium wird Benzaldehyd C_7H_6O polymerisirt. — Bildungswärme von Cyankalium: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1874, 114.

KCN und SO_2 (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man SO_2 in eine 40procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich nach einigen Tagen das Salz $KCN.SO_2.H_2O$ in Nadeln ab. Dasselbe ist in heiſsem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber und Goldlösungen und entwickelt beim Kochen mit Kali NH_3. Beim Glühen entwickelt es Wasser und SO_2 und hinterlässt K_2SO_4 und KSCN. Mit PCl_5 liefert es $POCl_3$ und $SOCl_2$. — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von SO_2 und Koncentriren, lange Nadeln des Salzes $KCN.KHSO_3.SO_2$ ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes $KCN.SO_2.H_2O$ einen krystallinischen Niederschlag $SO_2.CNK + SO_2.CNH + 3H_2O$ aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heiſsem Wasser zersetzt wird.

Magnesium-, Calcium-, Strontiumcyanid. Durch Glühen von Kalium-Magnesiumeisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man $Mg(CN)_2$ u. s. w. Das Magnesiumcyanid ist weniger leicht durch CO_2 zersetzbar als $Ca(CN)_2$. — Calciumcyanid krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436). Die Lösungen des Calciumcyanids zersetzen sich sehr leicht, namentlich in Gegenwart freier Blausäure. Verdunstet man die Lösung im Vakuum, über H_2SO_4 und KHO, so scheiden sich kleine Nadeln der Verbindung $Ca(CN)_2.3CaO + 15H_2O$ aus. Diese Krystalle hinterlassen beim Trocknen im Vakuum schliefslich nur Aetzkalk (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 496. — $Sr(CN)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus Strontianhydrat und HCN wie bei $Ba(CN)_2$ (JOANNIS). — Orthorhombische Prismen. Verliert beim Trocknen im Vakuum Wasser und HCN.

Cyanbaryum $Ba(CN)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *Darstellung.* Man glüht Kaliumbaryumeisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thl. $BaCl_2$) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert beim Erhitzen im Wasserdampfe auf 300° allen Stickstoff als Ammoniak.

$Ba(CN)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man leitet wasserfreie Blausäure in krystallisirtes Barythydrat, unter Abkühlen. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum, über H_2SO_4 und etwas KOH, verdunstet (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 489). — Sehr zerfliefsliche, prismatische Krystalle. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, $1H_2O$. Der Rest an Wasser kann durch vorsichtiges Trocknen im Luftstrome bei 75° und zuletzt bei 100° entfernt werden. 10 Thle. Wasser lösen 8 Thle.; 10 Thle. Alkohol (von 70 %) bei 14° 1,8 Thle. Baryumcyanid. — $Ba.C_3H_7NO_2 = CH_3O.Ba.CN + CH_3.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCN in eine Lösung von BaO in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei 100° 1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze $Ba(CN)_2.BaO$.

Cyanzink $Zn(CN)_2$. *Darstellung.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 20, 152; vgl. OPPERMANN, *J.* 1860, 226). — Amorphes Pulver. Scheidet sich bei sehr langsamer Bildung in stark glänzenden, orthorhombischen Prismen ab (JOANNIS). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in KCN; aus dieser Lösung wird durch Na_2S Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel) (WÖHLER, *A.* 89, 376). Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBERG, *A.* 64, 300).

$NaCN.Zn(CN)_2 + 2^1/_2H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $2KCn.Zn(CN)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von ZnO oder $ZnCO_3$ in KCN. Selbst frisch gefälltes ZnS löst sich in KCN unter Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 143). — Reguläre Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba(CN)_2.Zn(CN)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Aus Zinkvitriol, Baryumcarbonat und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 589). — Grofse Krystalle. Bedeckt sich allmählich an der Luft mit $BaCO_3$.

Cyancadmium $Cd(CN)_2$. Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 134; SCHÜLER, *A.* 87, 46). Wird am besten dargestellt durch Fällen einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung mit sehr konc. KCN und Waschen des Niederschlages mit Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 506). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,7 Thle. Lässt man CdO mit überschüssiger Blausäure stehen, so wird ein unlösliches Salz $2Cd(CN)_2.CdO + 5H_2O$ (im Vakuum getrocknet) gebildet. — $2KCN.Cd(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 17, 165). — $2Ba(CN)_2.3Cd(CN)_2 + 10H_2O$ (WESELSKY, *B.* 2, 590).

Cyanquecksilber $Hg(CN)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure; beim Kochen von Berlinerblau mit HgO und Wasser (SCHEELE). — Ein Quecksilbercyanür $Hg_2(CN)_2$ existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure entsteht doch nur das Cyanid $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg$. — *Darstellung.* Man löst HgO in überschüssiger Blausäure.

Quadratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); 4,0262 bei 12°, 4,0026 bei 22,2° (CLARKE, *B.* 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist fast das einzige in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls (auch Thalliumcyanür ist in Wasser löslich) und findet daher bei der chemischen Analyse vielfach Berücksichtigung. Wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Bleibt bis 320° unverändert; entlässt bei 320—400° Quecksilber, und erst in höherer Temperatur erfolgt Spaltung in Quecksilber und Cyan (MAUMENÉ, *J.* 1881, 320). Zerfällt beim Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. Zerfällt beim Destilliren mit koncentrirter Salzsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in $HgCl_2$ und Blausäure; aber eine verdünnte wässerige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in Cyanquecksilber umgewandelt (BERTHELOT, *J.* 1873, 403).

Auch bei der Destillation von $Hg(CN)_2$ mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von NaCl und Oxalsäure) entweicht Blausäure (Nachweis derselben PLUGGE, *Fr.* 18, 310). Beim Glühen von $Hg(CN)_2$ mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber, mit gasförmigem Jodwasserstoff auf Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan (BERTHELOT, *J.* 1867, 348). $Hg(CN)_2 + 16HJ = 2CH_4 + 2NH_4J + HgJ_2 + 12J$. Von Schwefelwasserstoff wird $Hg(CN)_2$ in HgS und Blausäure gespalten. Mit Chlor entstehen $HgCl_2$ und Chlorcyan; ebenso wirken Brom und Jod ein. Mit Chlorschwefel entsteht Cyansulfid $(CN)_2S$. — Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 78; 1873, 77; 1874, 114.

Das Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direkt an die verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloïdsalze.

$NH_4Cl.Hg(CN)_2 = NH_4.CN + ClHg.CN$ (?) (POGGIALE, *A.* 64, 303). — $N(CH_3)_4.J + Hg(CN)_2$. Scheidet sich beim Versetzen von $N(CH_3)_4J$ mit $Hg(CN)_2$ sofort ab. Aus der Mutterlauge krystallisirt das isomere gelbe Salz (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2738). — Farblose Krystalle. Wandelt sich bei mehrtägigem Stehen, durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen auf 200° in das isomere gelbe Salz um. In der wässerigen Lösung bewirken NaOH und HCl keine Niederschläge. — $N(CH_3)_4.CN + JHgCN$. Entsteht aus $N(CH_3)_4J$ und $Hg(CN)_2$, neben dem isomeren farblosen Salze. Erhitzt man das Gemisch auf 200°, so wird nur dieses gelbe Salz gebildet (CLAUS, MERCK). — Gelbe Krystalle. Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Salzes mit HNO_3 fällt sofort die Hälfte des Quecksilbers als HgJ_2 aus. — $N(CH_3)_4.CN + Hg(CN)_2$. Grofse Säulen. Schmelzp.: 275° (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). Liefert beim Kochen mit HgJ_2 das Salz $N(CN_3)_4J.Hg(CN)_2$. — $2(CHO_2.NH_4).Hg(CN)_2$ (POGGIALE). — $Hg(CN)_2 + NH_4S.CN$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). — $NaCl.Hg(CN)_2$ (POGGIALE). — $NaBr.Hg(CN)_2 + 1^1/_2H_2O$ (BERTHELOT, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $NaJ.Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (CUSTER, *A.* 68, 323). — Mit Natriumacetat: $2(Na.C_2H_3O_2).Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (CUSTER). — $Hg(CN)_2 + NaSCN + 2H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). — $KCl.Hg(CN)_2 + ^1/_2H_2O$ (DESFOSSES, *Berz. Jahresb.* 11, 188). Hält $1H_2O$ (DEXTER, J. 1862, 233; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 228). Bildungswärme: BERTHELOT. — $KBr.Hg(CN)_2 + H_2O$ (BRETT). Hält $2H_2O$ (BERTHEMOT). Hält $1^1/_2H_2O$ (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 226). Bildungswärme: BERTHELOT. — $KJ.Hg(CN)_2$ (CAILLOT, *Berz. Jahresb.* 3, 106; APJOHN, *Berz. Jahresb.* 12, 157). — *Darstellung:* GEUTHER, *A.* 106, 241. Säuren scheiden aus der wässerigen Lösung des Salzes HgJ_2 ab. — $2KJ + 3Hg(CN)_2 + ^1/_2H_2O$. Nadeln. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 223. — $2KCN.Hg(CN)_2$ (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 461; 29, 214, 251. — $KClO_3.Hg(CN)_2$ (?) (POGGIALE, *A.* 64, 305). — $K_2S_2O_3.Hg(CN)_2$ (KESSLER, *A.* 68, 231). — $K_2Cr_2O_7.Hg(CN)_2 + 2H_2O$. Orthorhombische Prismen (WYRUBOW, *J.* 1880, 309). — $2K_2CrO_4.3Hg(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *P.* 42, 131; *A.* 84. 281; DARBY, *A.* 65, 209; vgl. GEUTHER, *A.* 106, 241; P. u. M. RICHTER, *B.* 15, 1491). Hält $1H_2O$ (DEXTER). Monokline Krystalle (WYRUBOW). Besitzt die Zusammensetzung: $K_2CrO_4.2Hg(CN)_2$ (CLARKE, STERN, *Am.* 3, 352). — $Hg(CN)_2 + KSCN$ (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Hält $2H_2O$ (PHILIPP, *Z.* 1867, 552). — $Hg(CN)_2 + KSeCN$ (CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 296). — $MgCl_2.2Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (POGGIALE). — $2Hg(CN)_2 + Mg(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wasserfrei (BÖCKMANN, *A.* 22, 155). — $CaCl_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $CaBr_2.2Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (CUSTER). — $CaJ_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $2Hg(CN)_2 + Ca(SCN)_2 + 8H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $SrCl_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $SrBr_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $SrJ_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (CUSTER). — $2Hg(CN)_2 + Sr(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $BaCl_2.2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (POGGIALE). Hält $6H_2O$ (DEXTER, *J.* 1862, 233). — $BaBr_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (BERTHEMOT). — $BaJ_2.2Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (CUSTER). — $2Hg(CN)_2 + Ba(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). — $ZnCl_2.2Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $Zn(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER, *J.* 1859, 271). — $2Hg(CN)_2 + Zn(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $2Hg(CN)_2 + Zn(SCN)_2 + 3NH_3$ (CLÈVE). — $2Cd(CN)_2.3Hg(CN)_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 54). $Cd(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $2Hg(CN)_2 + Cd(SCN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE). — $HgO.3Hg(CN)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 5 Thln. $Hg(CN)_2$ und 2 Thln. $HgO.Hg(CN)_2$ in 42 Thln. warmem Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 511). Krystallmasse. Explodirt beim Erhitzen. — $HgO.Hg(CN)_2$. Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 20, 168; SCHLIEPER, *A.* 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $3HgO.Hg(CN)_2$ (KÜHN, *Berz. Jahresb.* 12, 156). — $HgCl_2.Hg(CN)_2$ (POGGIALE; WEEREN, *J.* 1854, 376). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 222. — $Hg_2.C_2O_4 + 4Hg(CN)_2$ (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). — $YtCl_3.3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN, *Bl.* 27, 365). — $3Hg(CN)_2 + Yt(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $LaCl_3.3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + La(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $CeCl_3.3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + Ce(SCN)_3 + 12H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 534). — $3Hg(CN)_2 + Sm(SCN)_3 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). Nadeln. Spec. Gew. = 2,745. — $ErCl_3$.

$3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $3Hg(CN)_2 + 2Er(SCN)_2 + 12H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). — $DiCl_3.3Hg(CN)_2 + 8H_2O$ (AHLÈN). — $MnCl_2.Hg(CN)_2 + 3H_2O$ (POGGIALE). — $Mn(NO_3)_2.Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (NYLANDER). — $Mn(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $FeCl_3.2Hg(CN)_2 + 3^1/_2H_2O$ (DEXTER). — $Fe(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $2CoCl_2.Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (POGGIALE). — $CoCl_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (DEXTER). — $Co(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $NiCl_2.Hg(CN)_2 + 6H_2O$ (POGGIALE). — $NiCl_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (DEXTER). — $Ni(NO_3)_2.2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ (NYLANDER). — $Cu(NO_3)_2.Hg(CN)_2 + 5H_2O$ (NYLANDER). — $AgNO_3.2Hg(CN)_2 + 2H_2O$ (WÖHLER, *P.* 1, 231). Krystallisirt rhombisch (HAHN, *J.* 1859, 272). — $Ag_2Cr_2O_7.2Hg(CN)_2$ (DARBY, *A.* 65, 210).

Cyanindium. Cyanindiumcyankalium verliert beim Verdampfen alles Indium als Oxydhydrat (MEYER, *J.* 1868, 244).

Cyanthallium. Cyanür TlCN. *Darstellung.* Man versetzt Thalliumoxydullösung mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, *B.* 6, 1178). — Bildet gefällt ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von 28,5° lösen 16,8 Thle.; scheidet sich aus der heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar: CO_2 in die wässerige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

Cyanürcyanid $Tl_2(CN)_4 = TlCN.Tl(CN)_3$. *Bildung.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, *B.* 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 9,7 Thle.; bei 12° 15,3 Thle.; bei 30° 27,3 Thle. Reagirt neutral. Schmilzt, unter stürmischer Entwickelung von Cyan, bei 125—130°. Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit KJ in Jodthallium und Jodcyan um: $Tl_2(CN)_4 + 3KJ = 3KCN + 2TlJ + JCN$. Kalilauge und HgO fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxydul gelöst bleibt. Mit H_2S entstehen Schwefel- und Rhodanthallium: $2Tl_2(CN)_4 + 3H_2S = Tl_2S + 2Tl(CNS) + 6HCN$. Bildet keine Doppelcyanide: $Tl_2(CN)_4 + 4AgNO_3 = Tl.NO_3 + Tl(NO_3)_3 + 4AgCN$. — $Tl_2O_3 + 2AgCN + 6HCN = 2AgCN.TlCN + (CN)_4 + 3H_2O$.

$Zn(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 8,7 Thle.; bei 14° 15,2 Thle.; bei 31° 29,6 Thle. (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). — $Hg(CN)_2.2TlCN$. 100 Thle. Wasser von 1° lösen 7,9 Thle.; bei 10° 10,3 Thle. (FRONMÜLLER). — AgCN.TlCN. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,7 Thle.; bei 16° 7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

Cyantitan. Nur in Verbindung mit Stickstofftitan bekannt.

Cyanstickstofftitan $CN_4Ti_5 = CN.Ti.Ti(TiN)_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (WÖHLER, *A.* 73, 34); beim Schmelzen von KCN im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrome, bei Platinschmelzhitze (WÖHLER, DEVILLE, *A.* 103, 230). Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaëder. Spec. Gew. = 5,28 (WOLLASTON). Zerfällt beim Glühen im Chlorgase in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit HgO, CuO, PbO oder $KClO_3$, wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff, NH_3 und HCN. Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit $KHSO_4$. Im Cyanstickstofftitan kann die Gruppe (TiN) als dem Cyan (CN) analog betrachtet werden.

Cyanblei $Pb(CN)_2.2PbO + H_2O$. *Bildung.* Beim Fällen von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (ERLENMEYER, *A.* 72, 265, vgl. KUGLER, *A.* 66, 63). Beim Fällen von Bleiacetat mit KCN; bei längerer Einwirkung von überschüssiger Blausäure auf PbO (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 504). — Unlöslich in Wasser. Verändert sich an der Luft.

Cyanniob. Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weifsgluthhitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln $CNb.^1/_5NNb$; $CNb.^2/_3NNb$; $CNb.^4/_5NNb$ entsprechend (JOLY, *Bl.* 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrome liefern diese Körper Chlorniob, wenig C_2Cl_6 und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit CuO oder PbO erglühen sie.

Cyanchrom. Kaliumchromcyanür $4KCN.Cr(CN)_2$ erhält man durch Eintragen von essigsaurem Chromoxydul (erhalten durch Fällen einer mit Zink reducirten Chamäleonlösung mit Natriumacetat) in eine koncentrirte, stark abgekühlte Cyankaliumlösung und Fällen mit Alkohol (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 197; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 170; MOISSAN, *A. ch.* [6] 4, 136). Es ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und äufserst unbeständig ist.

Das Chromcyanid $CrCy_3$ ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanide. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber weniger beständig. Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Blei- und Silber-

doppelcyanids mit H_2S beobachtete KAISER sofortige Abscheidung von Blausäure; die Lösung hinterliefs beim Verdunsten einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper $Cr(CN)_3.2HCN$ (?).

$3(NH_4.CN).Cr(CN)_3$. *Bildung.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). — $3KCN.Cr(CN)_3$. *Darstellung.* Aus reinem KCN und Chromalaun: KAISER, *A. Spl.* 3, 163. — STRIDSBERG (*J.* 1864, 304) digerirt eine Stunde lang eine heifse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. — Man löst frisch gefälltes und gewaschenes Chromoxydhydrat (aus 50 g $K_2Cr_2O_7$) in Essigsäure, verdunstet die Lösung bei gelinder Wärme, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 250 ccm und giefst die Lösung in eine im Kolben befindliche fast kochende Lösung von 200 g KCN (von 98 %) in 600—700 ccm Wasser. Man erhitzt kurze Zeit, filtrirt dann und kocht das Filtrat, im Kolben, auf 600—700 ccm ein. Von der erst nach zwölfstündigem Stehen auskrystallisirten Masse giefst man die Lauge ab, wäscht die Krystalle mit wenig Wasser, löst sie dann in der vierfachen Menge kochenden Wassers, filtriert, kocht das Filtrat stark auf und filtrirt kochend heifs. Das beim Erkalten auskrystallisirte Salz presst man ab und wäscht es erst mit Alkohol (von etwa 66 %) und dann mit Alkohol von 95 % (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 166).

Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht und vollständig zersetzt. — $3Pb(CN)_2.2Cr(CN)_3.Pb(OH)_2$. *Bildung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und NH_3 (K.). — $[Cr(CN)_3.5NH_3].Cr(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 52). Hält $1H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 92). — Luteochromchromidcyanid $(6NH_3.Cr).Cr(CN)_6$. Lange, orangegelbe Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 31). — $[Co(CN)_3.4NH_3].Cr(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN). — $3Cu(CN)_2.2Cr(CN)_3$ (K.). — $3Ag.CN.Cr(CN)_3$ (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

Cyanmangan. Mangancyanwasserstoff. Wird durch Zersetzen von Bleimangancyanür durch H_2S erhalten (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 185. — Aeufserst zersetzliche Krystalle, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — $NH_4(CN).Mn(CN)_2$. *Bildung.* Beim Fällen von $NH_4.CN$ mit Manganacetat (EATON, FITTIG, *A.* 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in $NH_4.CN$. Aus dieser Lösung wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe Verbindung $NH_4CN.Mn(CN)_2$ abgeschieden.

$4NaCN.Mn(CN)_2 + 8H_2O$. Amethystrothe Spiefse. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in $Mn(HO)_3$ und das Salz $3NaCN.Mn(CN)_3$. Letzteres krystallisirt mit $2H_2O$ in rothen Prismen oder mit $4H_2O$ in fast schwarzen Oktaëdern (FITTIG, EATON).

$4KCN.Mn(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man legt in eine koncentrirte Lösung von Manganacetat Stücke von KCN und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FITTIG, EATON). — Man fällt aus $MnCl_2$, durch KCN, die grüne Verbindung $KCN.Mn(CN)_2$, filtrirt und wäscht dieselbe und löst sie in koncentrirter Cyankaliumlösung (DESCAMPS). CHRISTENSEN (*J. pr.* [2] 31, 171) trägt allmählich 10 g Manganacetat in eine kochende Lösung von 40—45 g KCN (von 78 %) in 100 ccm Wasser ein, giebt dann 15—20 g KCN hinzu und rührt um, unter stetigem Erwärmen. — Tiefblaue, quadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag $KCN.Mn(CN)_2$ ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCN versetzt. In KCN löst sich der grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird durch Alkohol das Salz $4KCN.Mn(CN)_2$ gefällt. Die grüne Verbindung entsteht auch beim Fällen von Kaliummangancyanür mit Manganlösung. Aetzende und kohlensaure Alkalien wirken auf Kaliummangancyanür wenig ein, verdünnte Säuren fällen aber sofort die grüne Verbindung, welche sich in überschüssiger Säure löst. Von Kali wird die grüne Verbindung in $Mn(OH)_2$ und $4KCN.Mn(CN)_2$ zerlegt. Jod scheidet aus der Lösung von $4KCN.Mn(CN)_2$, schon in der Kälte, alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und Trennung des Mangans vom Eisen) (BEILSTEIN, JAWEIN, *B.* 12, 1528). — $4KCN.Mn(CN)_2 + 2KCl$. Kleine, blaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser rasch zersetzt (DESCAMPS). — $2Ca(CN)_2.Mn(CN)_2$. Blaue Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (D.); unlöslich in Alkohol (F., E.). Zerfliefslich; sehr unbeständig an der Luft. — $Ca(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°). Grüner Niederschlag, der beim Eintragen einer koncentrirten Lösung von $Ca(CN)_2$ in Manganlösung ausfällt (D.). — $2Sr(CN)_2.Mn(CN)_2$. Gleicht ganz dem Baryumsalz (D.). Aus einer wässerigen Lösung des Salzes scheidet sich bald ein grüner Niederschlag $Sr(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°) ab. — $2Ba(CN)_2.Mn(CN)_2$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle (F., E). Beständiger als die Alkalisalze. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; es scheidet sich hierbei das Salz $Ba(CN)_2.2Mn(CN)_2$ (bei 100°) als grünes Pulver ab (D.).

Beim Kochen von Kaliummangancyanür $4KCN.Mn(CN)_2$ mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxydhydrat und **Kaliummangancyanid** $3KCN.Mn(CN)_3$ ein. Letzteres Salz

bildet braunrothe Krystalle und ist isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBERG, *P.* 42, 117; HANDL, *J.* 1859, 276). Dieses Salz kann auch dargestellt werden durch allmähliches Eintragen von 15 g $MnPO_4 + H_2O$ in eine heifse Lösung von 60 g KCN (von 98 %) in 200 ccm Wasser und Zusatz von weiteren 15—20 g KCN (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 168). Scheidet bei längerem Kochen mit Wasser alles Mangan als $Mn(OH)_3$ ab (F., E.). — $3Ca(CN)_2.2Mn(CN)_3$ Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.). — $3Ba(CN)_2.2Mn(CN)_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.).

Cyaneisen. Die einfachen Cyanüre $Fe(CN)_2$ und $Fe(CN)_3$ sind nicht bekannt (s. u.). Der Niederschlag, welchen KCN in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESENIUS, *A.* 106, 210); er entspricht ungefähr der Formel $KFe_2(CN)_5$ (STÄDELER, *A.* 151, 1). Aus Eisenchloridlösung wird durch KCN Eisenoxydhydrat gefällt (FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133). Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppelcyanüre sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet zwei Reihen von Doppelcyanüren, welche dem Eisenoxydul und Eisenoxyd entsprechen, also $Fe(CN)_2$ oder $Fe(CN)_3$ enthalten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien, noch durch Alkalisulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten der entsprechenden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz $4KCN.Fe(CN)_2$ durch Salpetersäure, Chlor u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxydulsalze, und geht in rothes Salz $3KCN.Fe(CN)_3$ über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel (H_2S, H, HJ) auf rothes Salz ein, wie auf Eisenoxydsalze; $3KCN.Fe(CN)_3 + KJ = 4KCN.Fe(CN)_2 + J$. Koncentrirte Salzsäure scheidet aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure $4HCN.Fe(CN)_2$ aus. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blausäure in Freiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Lösung der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser und meist charakteristisch gefärbt und dienen daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reifsen aber stets festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und können deshalb nicht in der quantitativen Analyse verwerthet werden. Nur durch Fällen mit freiem Ferrocyanwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ist aber noch ferner zu berücksichtigen, dafs die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen oder Oxydationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blutlaugensalz mit Eisenoxydlösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über. $4KCN.Fe(CN)_2 + FeCl_3 = 3KCN.Fe(CN)_3 + KCl + FeCl_2$. Bei allen Reaktionen der Alkalidoppelcyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkalicyanürs. Behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppelcyanüre erzeugt werden (Berlinerblau . . .), mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen gebundene Metallcyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppelcyanür, und ein Metalloxyd wird in Freiheit gesetzt. $4KCN.Fe(CN)_2 + 2CuSO_4 = 2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2K_2SO_4$ und $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4KHO = 4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cu(OH)_2$. Verhalten der Eisendoppelcyanüre in der Hitze: RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 486.

Verbindungen des Eisencyanürs $Fe(CN)_2$. **Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure** $4HCN.Fe(CN)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, löst den trocknen Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, *A.* 87, 127). — Blättchen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 307). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 15 Thle. Säure (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 514). Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 400° in die Verbindung $Fe_2(CN)_5H$ und Blausäure (ETARD, BÉMONT, *J.* 1884, 475). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, bei Luftabschluss, in Blausäure und eine citronengelbe, krystallinische Substanz $Fe(CN)_6H_2 + 2H_2O$ (?) (E., B.). Bei Luftzutritt entsteht eine krystallinische, blaue Verbindung $Fe(CN)_2 + H_2O$ (E., B.). Beim Erhitzen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salmiaklösung entsteht, bei Luftabschluss, ein gelber Körper und bei Luftzutritt ein blauer Körper (E., B.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung $HCN.Fe(CN)_2$ (?). Färbt sich an der Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend; schneller erfolgt dieser Uebergang in wässeriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39). $7[4HCN.Fe(CN)_2] + O_2 = 24HCN + 2H_2O + 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2$. — Kräftige vierbasische Säure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, *A.* 190, 185). Bildungswärme von $3HCN.Fe(CN)_2$: BERTHELOT, *J.* 1874, 113; JOANNIS, Neutralisationswärme: JOANNIS.

$4NH_4.CN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus Eisenblausäure und NH_3 (BERZELIUS). — Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 16, 129). Entwickelt beim Kochen mit Wasser $NH_4.CN$. — $4(NH_4.CN).Fe(CN)_2.2NH_4Cl + 3H_2O$ (BUNSEN; vgl. ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). — $(NH_4.CN)_4.Fe(CN)_2 + 2NH_4Br$ (BUNSEN,

HIMLY, *A.* 20, 159). — $[N(CH_3)_4.CN]_4.Fe(CN)_2 + 13H_2O$. Gelbe hexagonale Tafeln (BARTH, *B.* 8, 1484). — $[N(C_2H_5)_3]_2.4HCN.Fe(CN)_2$. Blättchen (FISCHER, *A.* 190, 186). — $4LiCN.Fe(CN)_2 + 9H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). — $(2LiCN.2NH_4CN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). — $4NaCN.Fe(CN)_2 + 12H_2O$. Monokline Krystalle (BUNSEN, *P.* 36, 413). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (WYRUBOW). Wird die siedende wässerige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt es in farblosen Nadeln mit $9H_2O$ (WEITH, *A.* 147, 329).

$4KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (gelbes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Vermischen eines Eisenoxydulsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, *A.* 38, 20. — bei Gegenwart von Kali — FRESENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 133) mit überschüssigem Cyankalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, *A.* 1, 60). Beim Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge. — *Darstellung.* Wird im Grofsen bereitet durch Zusammenschmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Gefäfsen. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisirt. — Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, dass die Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, *A.* 38, 20; REIMANN, *J.* 1853, 738). Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und den Eisensalzen (FeS u. s. w.). — Fabrikation und Ausbeute: HABICH, *J.* 1856, 794; BRUNNQUELL, *J.* 1856, 794; KARMRODT, *J.* 1857, 625; NÖLLNER, *A.* 108, 8 und besonders: R. HOFFMANN, *A.* 113, 81. — Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Wasser, fällt mit Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom $PbSO_4$ (resp. $BaSO_4$) mit Alkohol.

Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krystallisirt monoklin (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSEN); 1,860 (SCHIFF, *A.* 113, 199); 2,052 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Eine bei 15° gesättigte wässerige Lösung hat ein spec. Gew. = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, *A.* 113, 199).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
19,1	1,1211	6,4	1,0380
12,8	1,0786	4,25	1,0243
8,5	1,0512	2,12	1,0121.

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerfällt dann in Berlinerblau, KCN, Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305; vgl. SMEE; SCHÖNBEIN, *J. pr.* 30, 145). Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von KCN und Kohleneisen (BERZELIUS). $4KCN.Fe(CN)_2 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Nach TERREIL (*J.* 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig Kohleneisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxyduloxyd und Kohle. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen (im Vakuum) bis zum Erweichen, zunächst nach der Gleichung: $2[4KCN.Fe(CN)_2] = 6KCN + 2[KCN.Fe(CN)_2]$ (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyanathaltiges Cyankalium. Oxydationsmittel: Chlor, Brom, $KMnO_4$, H_2O_2 (BRODIE, *P.* 120, 302; WELTZIEN, *A.* 138, 142) führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. Jod bildet mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. Salpetersäure erzeugt in der Wärme zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. Liefert mit Salmiak, in der Kälte, das Salz $(KCN.3NH_4CN).Fe(CN)_2$, während mit kochender Salmiaklösung folgende Reaktion erfolgt: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4Cl = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4.CN + 6KCl$ (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431; vgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 284). Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 3H_2SO_4 = 6HCN + 2[KCN.Fe(CN)_2] + 3K_2SO_4$ (WITTSTEIN, *J.* 1855, 437; ASCHOFF, *J.* 1861, 338). Beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 entweicht CO (FOWNES, A. 48, 38). Beim Kochen mit Wasser und HgO geht alles Cyan als $Hg(CN)_2$ in Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. ROSE, *Fr.* 1, 300). Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berührung, geht allmählich vollständig in rothes Sals über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehitze rasch (WILLIAMSON, *A.* 57, 239; SKRAUP, *A.* 186, 380). Gelbes Salz reducirt bei gewöhnlicher Temperatur rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes Salz über; freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelben Blutlaugensalzes: BERTHELOT, *J.* 1874, 114.

Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes. Man löst 0,2 g Salz in 200—300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g H_2SO_4 — GINTL, *Z.* 1867, 572) an und versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung (DE HAËN, *A.* 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht

bequem wahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxydsalzes zuzusetzen und mit $KMnO_4$ zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht.

Anwendung des gelben Blutlaugensalzes: Zur Darstellung von Blausäure, Berlinerblau, Cyanüren u. s. w. Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder Chloraten heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden („Weifses" Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle. $KClO_3$, 1 Thl. Rohrzucker: AUGENDRE (1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle. $KClO_3$: POHL, *J.* 1860, 695.

Additionsprodukte des gelben Blutlaugensalzes. $4KCN.Fe(CN)_2 + 2NaNO_3 + 2KNO_3 = (2NaCN.2KCN).Fe(CN)_2 + 4KNO_3$ (MARTIUS, *Z.* 1867, 319). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3Hg(CN)_2 + 4H_2O$ (KANE, *A.* 35, 357; LÖWE, *J.* 1857, 273).

Doppelcyanide des Eisencyanürs. $(NH_4CN.3KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl. Glykose und überschüssigem Ammoniak (REINDEL, *J.* 1855, 438). — $(2NH_4CN.2KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Aus $[2KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_2$ und Ammoniumsulfat (REINDEL, *J.* 1867, 370). — Geht beim Kochen mit Wasser und MnO_2 in rothes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR, *J.* 1856, 439). — $(3NH_4CN.KCN).Fe(CN)_2 + 2NH_4Cl$. Entsteht aus koncentrirten Lösungen von gelbem Blutlaugensalz und NH_4Cl, in der Kälte (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). — $(2LiCN.2KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). — $(NaCN.3KCN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (REINDEL, *J.* 1855, 439; *Z.* 1868, 93). — $(2NaCN.2KCN).Fe(CN)_2 + 8H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1867, 288). — $(3NaCN.KCN).Fe(CN)_2 + 9H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 601). Hält $12H_2O$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 99). — $4RbCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$ (PICCARD, *J.* 1862, 125; WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 307).

$2Be(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4Be(OH)_2 + 7H_2O$ (ATTERBERG, *J.* 1873, 258; vgl. TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 276). — $2Mg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$(?) (BETTE, *A.* 22, 152; 23, 115); Verbindungen mit NH_3: BUNSEN, *A.* 16, 163. — $2Ca(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12H_2O$ (BERZELIUS). Trikline Krystalle; 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von 90° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 301). — $[Ca(CN)_2.6NaCN].2Fe(CN)_2$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 283). — $2Sr(CN)_2.Fe(CN)_2 + 15H_2O$ (BETTE, *A.* 22, 148). Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisirt auch mit $8H_2O$ (WYRUBOW). — $[2KCN.Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). — $[Ca(CN)_2.Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 10H_2O$ (WYRUBOW). — $2Ba(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$ (BERZELIUS). Löslich in etwa 1000 Thln. Wasser bei 15° und in 100 Thln. Wasser bei 75° (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). — $[2KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (BUNSEN). Hält $5H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 279). — $2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (SCHINDLER). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3[2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 12H_2O$ (W.). — $[Cd(CN)_2.2KCN].Fe(CN)_2 + H_2O$ (HERRMANN, *A.* 145, 237). WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cd(CN)_2.Fe(CN)_2 + (CdK)(CN)_4$(?)$.Fe(CN)_2 + 11H_2O$. — $2Hg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (BUNSEN, *P.* 34, 139).

$4Al(CN)_3.3Fe(CN)_2$ (TISSIER, *J.* 1857, 272). Hält $17H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 18, 446). — $[Yt(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 2H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $[La(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $Sm(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (bei 100°) (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). — $4TlCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$. Trikline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0,37 Thle. und bei 101° 3,93 Thle. Salz (LAMY, DESCLOIZEAUX, *J.* 1868, 253; vgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 305).

$Ti_7[Fe(CN)_6]_2 + 25H_2O$ (WYRUBOW). — $(K_3.Ti_3)[Fe(CN)_6]_2 + 11H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + Ti_{22}[Fe(CN)_6]_{11} + 43H_2O$(?) (W.). — $(K_2.3TiO)[Fe(CN)_6]_2 + 23H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357). — $(K_2.11TiO_2) + [Fe(CN)_6]_6 + 110H_2O$ (?) (A.). — $2Sn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458). — $Sn_5[Fe(CN)_6]_2 + 18^1/_2 H_2O$(?) (WYRUBOW). — $Sn_9[Fe(CN)_6]_4 + 25H_2O$ (?) (WYRUBOW). — $10Sn(CN)_4.4KCN.11Fe(CN)_2 + 230H_2O$ (?) (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357). — $[Ce(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (bei 100°) (JOLIN, *Bl.* 21, 535). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451). — $4Ce(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 30H_2O$ (WYRUBOW). — $[Er(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$. Wird leicht rein und frei von Kalium erhalten (BERZELIUS).

$(5VdO.K_6)(FeCN_6)_4 + 60H_2O$ (ATTERBERG, *Bl.* 24, 356). — $(VdO)_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 11H_2O$ (ATTERBERG). — $(K_{18}Vd)[Fe(CN)_6]_6$(?) (WYRUBOW). — $(5NbO.K_9)[Fe(CN)_6]_6 + 10H_2O$ (ATTERBERG). — $(Nb_{12}.K_2)[Fe(CN)_6] + 39H_2O$ (?) (WYRUBOW). — $(Nb_{16}.K)[Fe(CN)_6]_2 + 67H_2O$ (?) (WYRUBOW). — $4Sb(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 25H_2O$ (ATTERBERG). — $Bi_2.Fe(CN)_6 + 5H_2O$ (?) (WYRUBOW). — $Bi_4[Fe(CN)_2]_5$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $Bi(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (ATTERBERG). Hält $4H_2O$ (WYRUBOW).

$2Cr(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 20H_2O$ (KAISER, *A. Spl.* 3, 169). — $10NH_3.Cr_2Cl_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 144). — $Mo_2[Fe(CN)_6] + 8H_2O$ und $+ 14H_2O$ (WYRUBOW). — $Mo_4[Fe(CN)_6] + 20H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + Mo_8[Fe(CN)_6] + 40H_2O$ (?) (W.). — $(3MoO_2.K_2)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 + 20H_2O$ (ATTERBERG). — $(Mo_2.K_6)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 +$

$12H_2O$ (A.). — $[Di(CN)_3.KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Clève, *Bl.* 21, 248). Hält $2H_2O$ (W.). — $(KW_2)[Fe(CN)_6] + 7H_2O$ (Wyrubow). — $(K_2W_5).[Fe(CN)_6] + 20H_2O$ (W.; vgl. Atterberg, *Bl.* 24, 355). — $Ur[Fe(CN)_6] + 10H_2O$ (Wyrubow). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 3Ur_2[Fe(CN)_6] + 12H_2O$ (W.). — $(K_2.3UrO_2).[Fe(CN)_6]_2 + 6H_2O$ (Atterberg). — $(K_6.5UrO_2)[Fe(CN)_6]_4 + 12H_2O$ (A.).

Verbindung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliummangancyanür: Descamps, *A. ch.* [5] 24, 186. — $2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (Wyrubow). — $4KCN.Fe(CN)_2 + 5[2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 4H_2O$ (W.). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (W.). — $Co_7[Fe(CN)_6]_4 + 22H_2O$ (W.). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 10H_2O$ (Curda, *Z.* 1869, 369). — $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (Curda). — $[2KCN.Co(CN)_2].Fe(CN)_2$ (W.). — $K_5Co_5[Fe(CN)_6]_4 + 14H_2O$ (W.). — $10NH_3.Co_2(NO_2)_2(CN)_4.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ (Gibbs, Genth, *A.* 104, 314). Hält $6H_2O$ (Braun, *A.* 132, 47). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 14H_2O$ und $+ 11H_2O$ (Wyrubow). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 10NH_3 + 4H_2O$ (Reynoso, *J.* 1850, 358). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Reynoso). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + 4H_2O$ und $+ 9H_2O$ (Gintl, *J.* 1868, 305). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 4H_2O$ (G.). — $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$ (G.). — $[Ni(CN)_2.2KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$ (Wyrubow). — $Ni_4[Fe(CN)_6]_7 + 47H_2O$ (W.). — $4KCN.Fe(CN)_2 + (Ni_6K_2)[Fe(CN)_6]_3 + 13H_2O$ (W.).

$2Os(CN)_2.Fe(CN)_2$ (Martius, *A.* 117, 368). — $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$. Wird nur aus $4HCN.Fe(CN)_2$ und $CuSO_4$ alkalifrei erhalten (Rammelsberg, *J.* 1847/48, 478). Hält $10H_2O$ (Wyrubow, *A. ch.* [5] 8, 453). — $Cu.FeH_4O_4(CN)_4$ (Bong, *Bl.* 23, 231). — $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (Bunsen, *P.* 34, 134; Monthiers, *J.* 1847/48, 478). — $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + H_2O$ (Monthiers). — $[2NH_4CN.Cu(CN)_2].Fe(CN)_2$ (Schulz, *J.* 1856, 437). — $2NaCN.Cu(CN)_2.Fe(CN)_2$ (Schulz). — $2NaCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2$ (Schulz). — $[2KCN.Cu(CN)_2].Fe(CN)_2 + H_2O$ (Schulz; Wyrubow). — $[2KCN.3Cu(CN)_2].[Fe(CN)_2]_2 + 12H_2O$ (Reindel, *Z.* 1868, 601; vgl. Rammelsberg). — $2KCN.Cu_2(CN)_2.Fe(CN)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (Schulz). — $[3KCN.Cu_2(CN)_2].Fe(CN)_2 + 4H_2O$ (Bolley, *A.* 106, 228), hält $5H_2O$ (Wonfor, *J.* 1862, 233), hält $6H_2O$ (Wyrubow). — $4AgCN.Fe(CN)_2 + H_2O$ (Wyrubow). Verhalten gegen Ammoniak, Kalilauge und Ag_2O: Bloxam, *J.* 1883, 1596. Verhalten gegen Ammoniak: Weith, *Z.* 1869, 381. — $4AgCN.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (W.); hält $6H_2O$ (Gintl, *J.* 1869, 322).

Ferrocyanäthyl — s. Propionitril $C_2H_5.CN$.

Verbindungen des Eisencyanids $Fe(CN)_3$. **Ferridcyanwasserstoffsäure** $3HCN.Fe(CN)_3$. *Darstellung.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (Gmelin). — Man versetzt eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von rothem Blutlaugensalz mit 2—3 Vol. rauchender Salzsäure (Schafarik, *J.* 1863, 308). — Braungrüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, rascher in wässeriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (Sch.).

$3NH_4CN.Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (Bette, *A.* 23, 120). — $3[N(CH_3)_4.CN].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (Bernheimer, *B.* 12, 408). — $3[N(C_2H_5)_4.CN].Fe(CN)_3 + 4H_2O$ (Bernheimer). — $3NaCN.Fe(CN)_3 + H_2O$ (Bette).

$3KCN.Fe(CN)_3$ (rothes Blutlaugensalz). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Gmelin), oder überhaupt bei der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Brom, $MnKO_4$...; beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd (Böttger, *J.* 1859, 276). Beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (Wislicenus, *A.* 147, 325), aber bei überschüssigem $Fe(OH)_3$ rothes Salz (Skraup, *A.* 189, 376). — *Darstellung.* Man leitet in die wässerige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis dieselbe mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag mehr giebt (Gmelin). Statt Chlor wendet man zweckmäfsiger Brom an (Reichardt, *J.* 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (Schabus, *J.* 1850, 359; Handl, *J.* 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: Schabus, *J.* 1850, 165; Beer, *J.* 1851, 173. Spec. Gew. = 1,8004 (Schabus); 1,845 (Wallace, *J.* 1854, 378); 1,849 (Schiff, *A.* 113, 199); 1,817 (Buignet, *J.* 1861, 15). — 1 Thl. löst sich in 3,03 Thln. Wasser bei 4,4°; in 2,73 Thln. bei 10°; in 2,54 Thln. bei 15,6°; in 1,70 Thln. bei 37,8°; in 1,29 Thln. bei 100°; in 1,21 Thln. bei 104,4° (Wallace, *J.* 1854, 378). — Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit: Sorby, *J.* 1863, 96.

Die wässerige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Salz. Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 13° (SCHIFF, *A.* 113, 199).

% Gehalt	Spec. Gew.	% Gehalt	Spec. Gew.
3,06	1,0158	12,2	1,0668
6,1	1,0320	18,33	1,1026
9,2	1,0492	27,5	1,1630

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt, das rothe Salz aber durch H_2O_2 zu gelbem Salze reducirt (WELTZIEN, *A.* 136, 166). Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün $3Fe(CN)_2.10Fe(CN)_3$ ab. Beim Einleiten von NO_2 entsteht Nitroprussidwasserstoff (BUNGE, *Z.* 1866, 82). Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als $Hg(CN)_2$ erhalten. Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydationsmittel; es wirkt auf organische Verbindungen ähnlich wie $KMnO_4$ ein, nur schwächer. Das rothe Salz geht hierbei in gelbes Blutlaugensalz über. Eine mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd über, Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (BOUDAULT, *J. pr.* 36, 23; WALLACE, *J.* 1854, 377), wandelt Nitrosophenole leicht in Nitrophenole um. $C_6H_4(NO).OH + O = C_6H_4(NO_2).OH$. Durch Reduktionsmittel (H_2S — WILLIAMSON, *A.* 57, 237; alkalische Alkalisulfide — LIESCHING, *J.* 1853, 682; KJ — LENSSEN, *A.* 91, 240; $SnCl_2$ . . .) wird rothes Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt. Unterschwefligsaures Natrium reducirt in der Kälte das rothe Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, *J.* 1860, 79). Beim Kochen mit $Na_2S_2O_3$ entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, *J.* 1857, 273). Frisch gefälltes Silber, in eine koncentrirte wässerige Lösung von rothem Salz gebracht, bewirkt Reduktion: $4[3KCN.Fe(CN)_3] + Ag_4 = 4AgCN.Fe(CN)_2 + 3[4KCN.Fe(CN)_2]$ (EDER, *J. pr.* [2] 16, 211). Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz bei Siedehitze rasch zu gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, *A.* 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion (SKRAUP, *A.* 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisenoxydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP). Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (MONTHIERS, *J.* 1847/48, 479). Zersetzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung hauptsächlich nach der Gleichung: $2K_3Fe(CN)_6 + 2KCN + 2H_2O = 2[4KCN.Fe(CN)_2] + HCN + NH_3 + CO_2$ (BLOXAM, *J.* 1883, 1596).

Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes. Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt konzentrirte Salzsäure hinzu, so lange noch eine dunkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure und Jod bestimmt (LENSSEN, *A.* 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: *A.* 105, 62.

Verbindungen und Derivate des rothen Blutlaugensalzes. $3KCN.Fe(CN)_3 + KJ$. *Bildung.* Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, *A.* 29, 323; MOHR, *A.* 105, 58; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Sehr unbeständig. — $(2NH_4CN.KCN).Fe(CN)_3$ (SCHALLER, *J.* 1864, 302). — $(2NaCN.KCN).Fe(CN)_3$ (REINDEL, *J.* 1867, 371; 1869, 320). — $(NaCN.2KCN).Fe(CN)_3$ (WYRUBOW, *Bl.* 12, 98). — $(3NaCN.3KCN).2Fe(CN)_3$. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (LAURENT, *J.* 1849, 291). — $3Mg(CN)_2.2Fe(CN)_3$ (BETTE, *A.* 23, 124). — $KCN.Mg(CN)_2.Fe(CN)_3$ (REINDEL, *A.* 1868, 302). — $3Ca(CN)_2.2Fe(CN)_3$ (BETTE). — $KCN.Ca(CN)_2.Fe(CN)_3$ (MOSANDER, *P.* 25, 391). — $3Ba(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 20H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330). — $[KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (BETTE, *A.* 23, 128). — $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 413); — $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 2H_2O$ (WYRUBOW); — $Ce(CN)_3.Fe(CN)_3 + 4H_2O$ (JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 16H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 323). Monokline Krystalle. Hält $4H_2O$ (SCHULER, *J.* 1878, 330). Wird in wässeriger Lösung von fein vertheiltem Silber reduzirt: $2[3Pb(CN)_2].2Fe(CN)_3 + 4Ag = 4AgCN.Fe(CN)_2 + 3[2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2]$ (EDER, *J. pr.* [2] 11, 211). — $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. — $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ (SCHULER); hält $11H_2O$ (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 528). — $[NH_4CN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$ (SCHULER). — $[KCN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 10, 409). Hält $3H_2O$ (SCH.). — $Bi_3[Fe(CN)_6]_5$ (MUIR, *J.* 1877, 282). — $3Cr(CN)_3.2Fe(CN)_3$ (STRIDSBERG, *J.* 1864, 304); — $Cr(CN)_3.5NH_3.Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 49). Hält $1H_2O$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 91). — Luteochrom-Ferridcyanid $(6NH_3.Cr).Fe(CN)_6$. Orangegelber Niederschlag, aus Nadeln bestehend (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 30). — $3Co(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 6H_2O$ (BRAUN, *A.* 125, 163). — $[Co(CN)_3.5NH_3].Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; CHRISTENSEN. — $[Co(CN)_3.6NH_3).Fe(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH). Ist wasserfrei (BRAUN, *A.* 125, 182). — $2[3AgCN.Fe(CN)_3] + 3NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GINTL, *J.* 1869, 321). Verhalten von Ferricyansilber gegen NH_3, Kalilauge, Ag_2O: BLOXAM, *J.* 1883, 1596.

Eisencyanürcyanide. **Berlinerblau** $Fe_7(CN)_{18} = 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2$. *Bildung.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit gelbem Blutlaugensalz. Bei der Oxydation von Eisenblausäure $4HCN.Fe(CN)_2$. — *Darstellung.* Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxydnitrat bereitet. Nur dieses Blau zeigt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau" erhält man durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu erzielen, werden demselben erhebliche Mengen von Baryumsulfat, Thon, Stärke und dergleichen zugesetzt. Es heifst dann „Mineralblau".

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom Färber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL bezogenes, cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch Fällen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali vorher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und derselbe erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL stellte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes mit Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis WOODWARD (1724) das Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von frisch gefälltem Berlinerblau in koncentrirter Salzsäure erhielt GINTL (*J.* 1880, 394) das Berlinerblau in kupferglänzenden, kleinen Hexaëdern. Nicht giftig. Sehr hygroskopisch; hält bei 30—40° getrocknet noch $9H_2O$ (= 28%) Wasser (WILLIAMSON, *A.* 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (= blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak mit violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxydhydrat und gelbes Salz: $4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 12KHO = 4Fe(OH)_3 + 3[4KCN.Fe(CN)_2]$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd in Eisenoxydhydrat und Cyanquecksilber. Im Vakuum dem Licht ausgesetztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwickelung von Cyan (oder HCN?) und Abscheidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure lässt im Sonnenlichte alles gelöste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau $Fe_7(CN)_{18} + 6NH_3 + 9H_2O$ (MONTHIERS, *Berz. Jahresb.* 27, 172). *Darstellung.* Man giefst eine ammoniakalische Lösung von Eisenchlorür in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Niederschlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau $Fe_5(CN)_{12} = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3$. *Bildung.* Beim Fällen eines Eisenoxydsalzes mit rothem Blutlaugensalz. $2[3KCN.Fe(CN)_3] + 3FeSO_4 = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 3K_2SO_4$. — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zustande $13H_2O$ (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, *A.* 57, 244). Der frisch gefällte Niederschlag oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berlinerblau über (WILLIAMSON). Frischgefälltes Turnbull's Blau verhält sich gegen koncentrirte Salzsäure wie Berlinerblau; aus der Lösung in dieser Säure werden ähnliche Krystalle erhalten, wie aus Berlinerblau. GINTL (*Fr.* 21, 110) hält daher Berlinerblau für identisch mit TURNBULL's Blau und zwar um so eher, als eine salzsaure Lösung von Eisenchlorür beim Versetzen mit einer salzsauren Lösung von rothem Blutlaugensalz sofort (durch Rhodankalium nachweisbares) Eisenoxyd enthält. Das rothe Salz wird daher zunächst reduzirt und es tritt die gewöhnliche Umsetzung zwischen gelbem Blutlaugensalz und Eisenoxydsalz ein. Zerfällt mit festen Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes Blutlaugensalz. $3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 6KHO = 3Fe(OH)_2 + 2[3KCN.Fe(CN)_3]$ und $Fe(OH)_2 + 3KCN.Fe(CN)_3 + KHO = Fe(OH)_3 + 4KCN.Fe(CN)_2$.

Lösliches Berlinerblau $KFe_2(CN)_6 + \frac{7}{4}H_2O$ (bei 100°) $= [KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_3 = [KCN.Fe(CN)_3].Fe(CN)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Eisenoxydlösung mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz (BRÜCKE, *J.* 1866, 288; REINDEL, *Z.* 1868, 93). $4KCN.Fe(CN)_2 + FeCl_3 = [KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3KCl$ oder von Eisenoxydullösung mit überschüssigem rothem Salz (SKRAUP, *A.* 186, 374). $3KCN.Fe(CN)_3 + FeSO_4 = [KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_3 + K_2SO_4$. Durch Kochen des „weifsen Rückstandes" $KCN.Fe(CN)_2$ mit verdünnter (1 Vol. HNO_3, 20 Vol. H_2O) Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228). $4[KCN.Fe(CN)_2] + O + H_2O = 2[KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] + 2K(OH)$. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen (KCl) und in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. Hält lufttrocken $4H_2O$ (REINDEL, *Z.* 1868, 253) und, im Vakuum bei 100° getrocknet, noch $1\frac{3}{4}H_2O$ (SKRAUP). Das bei 100° getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem frischgefällten Blau sind stets Alkalizalze beigemengt.

Entfernt man dieselben durch Waschen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlöslich in Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält $2H_2O$ und ist in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau: $3[KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2] + FeCl_3 = 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2 + KCl$, und mit Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau. $2[KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2] + FeSO_4 = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + K_2SO_4$ (S.). Setzt sich beim Digeriren mit gelbem Blutlaugensalz um in rothes Salz und „weifsen Rückstand". $4KCN.Fe(CN)_2 + KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3 = 3KCN.Fe(CN)_3 + 2[KCN.Fe(CN)_2]$. Zerfällt beim Behandeln mit Aetzkali in Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz. $KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2 + 3KHO = 4KCN.Fe(CN)_2 + Fe(OH)_3$. Nach WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 467) zerfällt eine wässerige Lösung von löslichem Berlinerblau, auf Zusatz von KCl, in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche Blau $K_6Fe_{17}(CN)_{48}$(?). $18[KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] = 2[3KCN.Fe(CN)_3] + 2[K_6Fe_{17}(CN)_{48}]$. Metallsalze bewirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie $(Zn_3Fe)[Fe(CN)_6]_2$.

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung $[NH_4CN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] + 1^1/_2H_2O$ ist viel beständiger und wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der Umstand, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerblau als Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letztern Fall hat man: $2[4KCN.Fe(CN)_2] + FeCl_2 + 2FeCl_3 = 8KCl + 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3$.

Berlinergrün $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in gelbes Blutlaugensalz (PELOUZE, *A. ch.* [2] 69, 40); bei längerem Kochen von löslichem Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 232). Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit koncentrirter HCl ausgekocht. — Grünes Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist gegen Chlor und koncentrirte Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

Weisser Rückstand von der Blausäurebereitung $[KCN.Fe(CN)_2]_2 = [2KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2$ (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). *Bildung.* Bei der Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, *A.* 57, 227). $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 3H_2SO_4 = 6HCN + [2KCN.2Fe(CN)_2] + 3K_2SO_4$. Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisenblausäure mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, *J.* 1861, 340). $4HCN.Fe(CN)_2 + K_2SO_4 = 3HCN + [KCN.Fe(CN)_2] + KHSO_4$. Aber nicht beim Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitriol; in diesem Falle erfolgt die Umsetzung: $4[4KCN.Fe(CN)_2] + 5FeSO_4 = 5K_2SO_4 + 3[2KCN.3Fe(CN)_2]$ (ASCHOFF). Entsteht auch beim Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz, im Vakuum, bis zum Teigigwerden oder beim Eintröpfeln einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in siedende Salmiaklösung (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). I. $2[4KCN.Fe(CN)_2] = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6KCN$. — II. $2[4KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4Cl = 2[KCN.Fe(CN)_2] + 6NH_4.CN + 6KCl$. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln (HNO_3, Cl) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch Aetzkali in Eisenoxydul und gelbes Salz. $[2KCN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2 + 2KHO = Fe(OH)_2 + 4KCN.Fe(CN)_2$. — Die dem weifsen Rückstand analogen Verbindungen $2[NH_4CN.Fe(CN)_2]$ und $2[NaCN.Fe(CN)_2]$ erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit $(NH_4)_2SO_4$ oder mit Na_2SO_4 (ASCHOFF).

Superferridcyankalium $KCN.Fe(CN)_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rothem Blutlaugensalz mit $KClO_3$ und HCl (SKRAUP, *A.* 189, 368; vgl. BONG, *Bl.* 23, 231). — *Darstellung.* In die erwärmte Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 4 g $KClO_3$ giefst man 18 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Volumen starken Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (SKRAUP). — Amorph. Dunkel-schwarzviolett. Reagirt neutral; riecht stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr unbest[ändig.] Wird selbst im Dunkeln bald grünlichschwarz und löst sich dann in Wasser nicht m[ehr] mit violetter, sondern mit grüner Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berlinergrün. Kochende Kalilauge spaltet in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitroprussidkalium. Natriumamalgam reducirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisenoxyd. Schwefelammonium fällt sofort Schwefeleisen.

Charakteristische Reaktion. Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulichgrünen Niederschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blutlaugensalz zerlegt wird.

Nitroprussidwasserstoff $C_5N_6H_2FeO + H_2O = Fe(CN)_4.NO.CN.H_2 + H_2O = Fe.(NO)_2(CN)_2.2HCN + Fe(CN)_4.2HCN + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenblausäure (PLAYFAIR, *A.* 74, 317). $3HCN.Fe(CN)_3 + NO = Fe(NO)(CN)_5H_2 + HCN$. (Bei allen diesen Reaktionen geht das gelbe Salz erst in rothes über). Beim Behandeln von rothem Salz mit NO_2 (BUNGE, *Z.* 1866, 82) oder mit salpetriger Säure (HADOW, *Z.* 1866, 579). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen KCN in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, *A.* 151, 1). Aus den Nitrososulfureten des Eisens mit KCN oder mit $Hg(CN)_2$ (ROUSSIN, *A.* 107, 124; PAVEL, *B.* 15, 2614). — Die freie Nitroprussidwasserstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4. Sie bildet dunkelrothe, äufserst zerfliefsliche Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschliefslich am Natriumsalz (s. d.) studirt.

Salze: PLAYFAIR. — $(NH_4)_2.Fe(CN)_5(NO)$ (bei 100°). Rhombische Krystalle. — $[N(CH_3)_4]_2.Fe(NO)(CN)_5 + {}^1/_2H_2O$. Lange, rubinrothe Prismen (BERNHEIMER, *J.* 1880, 396). — $[NC_2H_5)_4]_2.Fe(NO)(CN)_5 + H_2O$ (BERNHEIMER). — $Na_2.Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$ (KYD, *A.* 74, 340). *Darstellung.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes Blutlaugensalz mit $5^1/_2$ Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Dann läfst man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und koncentrirt das Filtrat, so lange noch KNO_3 auskrystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung verdunstet (OVERBECK, *J.* 1852, 438). — ROUSSIN (*J.* 1852, 438) befördert die Abscheidung des Salpeters durch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hält die Lösung weder Ferro-, noch Ferridcyansalz. Sie wird nahezu neutralisirt, filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, *A.* 147, 337) [Rationeller wäre es, Eisenoxydulsalz zuzusetzen: $5[4KCN.Fe(CN)_2] + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6[K_2Fe(NO)(CN)_5] + 4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$ (BEILSTEIN). Den Niederschlag von Nitroprussidkupfer zerlegt man durch Digeriren mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung.

Rubinrothe, monokline Prismen (PLAYFAIR). Krystallisirt rhombisch (RAMMELSBERG, *J.* 1852, 439). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, *J.* 1877, 43); 1,713—1,731 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Löslich in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 16°. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome in Ferrocyannatrium, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd (PAVEL, *B.* 16, 2613). Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk Ammoniak. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. Das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem Nitroprussidsalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, *A.* 151, 17). $12Fe(NO)(CN)_5Na_2 + 28NaOH = 10[4NaCN.Fe(CN)_2] + 2FeO + 12NaNO_2 + 14H_2O$. Wird von Zink oder Zinn und Salzsäure nicht angegriffen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff werden Berlinerblau, Berlinergrün und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz enthält. Kocht man die Flüssigkeit auf und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten das Salz $Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$ aus (PAVEL).

$K_2.Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$. Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser von 16°. — $K_2Fe(NO)(CN)_5 + 2KOH$. Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkokol. — $Ca.Fe(NO)(CN)_5 + 4H_2O$. — $Ba.Fe(NO)(CN)_5 + 6H_2O$. Quadratische Krystalle. Verliert bei 100° $4H_2O$. — $Zn.Fe(NO)(CN)_5$. Lachsfarbiger Niederschlag. — $Cu.Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$. Blassgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird am Lichte schiefergrau. — $Ag_2.Fe(NO)(CN)_5$. Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in NH_3. Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyannatrium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer koncentrirten Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper: $[2Na_2Fe(NO)(CN)_5] + Na_2S + 2H_2O$. Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen H_2S, setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette

Färbung. Alkalisch reagirende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit H_2S und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagirende organische Basen (Nikotin . . .) (OPPENHEIM, *J.* 1860, 236). — Eine koncentrirte Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und H_2S zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, *Z.* 1866, 382).

Cyankobalt. Nur die Doppelsalze des Cyanids $Co(CN)_3$ sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Kobaltcyanürcyankalium $Co(CN)_2.(KCN)_x$ enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidcyankalium. $Co(CN)_2 + 4KCN + H_2O = Co(CN)_3.3KCN + KHO + H$. Aus einer Kobaltlösung fällt KCN fleischfarbenes Kobaltcyanür $Co(CN)_2 + H_2O$ (ZWENGER, *A.* 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasserverlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KCN und in NH_3.

Kobaltcyanürcyankalium $4KCN.Co(CN)_2$ lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltnitratlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, *Z.* 1868, 592; *Bl.* 31, 51; *A. ch.* [5] 24, 193). Das Salz ist roth, sehr zerfliefslich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidcyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Entsteht auch aus Kobaltcyanidcyankalium und Natriumamalgam. Versetzt man eine koncentrirte Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankaliumnitrat, so hinterbleibt ein grünes Pulver $Co(CN)_2.KCN$, das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

Kobaltidcyanwasserstoff $3HCN.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Aus Kobaltidcyankupfer und H_2S (ZWENGER, *A.* 62, 157).

Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Sehr beständig: zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht Kobaltcyanürcyanid.

Kobaltidcyanide: ZWENGER; WESELSKY, *B.* 2, 588; SCHULER, *J.* 1879, 325.

Volumetrische Bestimmung der Kobaltidcyanalkalien. Man versetzt die Lösung mit etwas K_2CrO_4 und titrirt mit Normalsilberlösung, bis der weifse, käsige Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, *Z.* 1866, 283).

$3NH_4CN.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Z.). — $3N(CH_3)_4.CN + Co(CN)_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Tafeln (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2744). — $3NaCN.Co(CN)_3 + 2H_2O$. — $(NH_4.CN.2NaCN).CoCN_3$ (W). — $3KCN.Co(CN)_3$ (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, *J.* 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der koncentrirten wässerigen Lösung fällen koncentrirte H_2SO_4 oder HNO_3 Kobaltidcyanwasserstoff. — $NH_4CN.Ca(CN)_2.Co(CN)_3 + 10H_2O$ (W.). — $KCN.Ca(CN)_2.Co(CN)_3 + 9H_2O$ (W.). — $3Sr(CN)_2.2Co(CN)_3 + 20H_2O$ (W.). — $[NH_4CN.Sr(CN)_2].Co(CN)_3 + 10H_2O$ (W.). — $KCN.Sr(CN)_2.Co(CN)_3 + 9H_2O$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + 22H_2O$ (Z.). — $NH_4CN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + H_2O$ (W.). — $LiCN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + 15H_2O$ (W.). — $KCN.Ba(CN)_2.Co(CN)_3 + 11H_2O$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + Ba(OH)_2$ (W.). — $3Ba(CN)_2.2Co(CN)_3 + BaCl_2 + 16H_2O$ (W.). — $Yt(CN)_3.Co(CN)_3 + 2H_2O$ (CLEVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). — $3TlCN.Co(CN)_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,6 Thle.; bei 9,5° 5,86 Thle.; bei 19,5° 10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, *J.* 1876, 317). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4H_2O$ (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält $7H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 1,77 Thln. Wasser (S.). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.6PbO + 3H_2O$ (ZWENGER). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.3Pb(OH)_2 + 11H_2O$. Kleine Würfel (SCHULER). — $3Pb(CN)_2.2Co(CN)_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$ Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei 18° in 16,91 Thln. Wasser (SCHULER). — $NH_4CN.Pb(CN)_2.Co(CN)_3 + 3H_2O$. Löslich bei 19° in 8,31 Thln. Wasser (SCHULER). — $KCN.Pb(CN)_2.Co(CN)_3 + 3H_2O$. Löslich bei 18° in 6,74 Thln. Wasser (SCHULER). — $Cr(CN)_3.5NH_3.Co(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 51). — Luteochromkobaltidcyanid $(6NH_3.Cr).Co(CN)_6$. Gelbe Nadeln oder Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 31). — $Cr(CN)_3.Co(CN)_3 + 6NH_3$ (BRAUN, *A.* 125, 183). — $3Co(CN)_2.2Co(CN)_3 + 14H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen von Kobaltsulfat mit Kobaltidcyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren. Giebt an koncentrirte Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kobaltidcyanwasserstoff mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Nur hält sie dann blos $12H_2O$ (Z.). — $Co(CN)_3.5NH_3.Co(CN)_3 + 1H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 232; CHRISTENSEN; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2]

31, 89). — $Co(CN)_2.6NH_3.Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (GIBBS, GENTH, *J.* 1857, 236). — $3Ni(CN)_2.2Co(CN)_3 + 12H_2O$ (Z.). — $3Ni(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4NH_3 + 7H_2O$ (Z.). — $3Cu(CN)_2.2Co(CN)_3 + 7H_2O$ (Z.). — $3Cu(CN)_2.2Co(CN)_3 + 4NH_3 + 10H_2O$ (Z.). — $3AgCN.Co(CN)_3$ (Z.). — $3AgCN.Co(CN)_3 + NH_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (Z.).

Cyannickel. Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanürs $Ni(CN)_2$. Diese Doppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zerlegt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyanür ab; HgO fällt ein Gemenge von $Ni(CN)_2$ und NiO; Chlor oder Brom fällen schwarzes Nickeloxyd.

Nickelcyanür $Ni(CN)_2 + xH_2O$ wird durch Fällen einer Nickellösung mit KCN erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. Beim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterlässt ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel (WÖHLER). Leicht löslich in KCN mit gelber Farbe.

$2NaCN.Ni(CN)_2 + 3H_2O$ (RAMMELSBERG). — $2KCN.Ni(CN)_2 + H_2O$. Morgenrothe, monokline Prismen (RAMMELSBERG, *J.* 1853, 401). Spec. Gew. = 1,875 bei 11°; = 1,871 bei 14,5° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Krystallisirt auch mit $\frac{1}{2}H_2O$ (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 163). — $Sr(CN)_2.Ni(CN)_2 + xH_2O$. Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 273). — $Ba(CN)_2.Ni(CN)_2 + 3H_2O$. Monokline Krystalle (HANDL). Darstellung: WESELSKY, *B.* 2, 590).

Cyanruthenium. Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446).

Ruthencyanwasserstoff $4HCN.Ru(CN)_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln einer Lösung des Kaliumdoppelcyanürs (s. u.) mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark sauer. — $4KCN.Ru(CN)_2 + 3H_2O$. Farblose, quadratische Tafeln. Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusammen. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und giebt nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheidet eine Cyanidverbindung [$3KCN.Ru(CN)_3$?] zu bilden.

Cyanrhodium. Cyanid $Rh(CN)_3$. *Bildung.* Beim Kochen des Kaliumdoppelsalzes (s. u.) mit starker Essigsäure (MARTIUS, *A.* 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhodiums vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCN. — $3KCN.Rh(CN)_3$. *Darstellung.* Wie das Iridiumsalz (CLAUS, *J.* 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von koncentrirter Essigsäure zersetzt. Eine wässerige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, eine vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung (Unterschied vom Iridiumsalz).

Cyanpalladium. Cyanür $Pd(CN)_2$. Aus den Palladiumsalzen fällt $Hg(CN)_2$ einen blass rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwickelung von HCN, heller färbt (BERZELIUS, *P.* 13, 461). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in NH_3, KCN und in starker Blausäure. — $Pd(CN)_2.2NH_3$. Nadeln, leicht löslich in NH_3 (FEHLING, *A.* 39, 119).

Palladiumcyanwasserstoff scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch H_2S Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt H_2SO_4 Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl, Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177).

$2NH_4CN.Pd(CN)_2$ (?). Krystallpulver, löslich in heifsem Wasser (CROFT, *J.* 1867, 332; vgl. RÖSSLER). — $2NaCN.Pd(CN)_2 + 3H_2O$. Farblose, monokline Krystalle. — $2KCN.Pd(CN)_2$. Krystallisirt mit $1H_2O$ in Blättchen und mit $3H_2O$ in monoklinen Säulen (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Palladium in Cyankalium (RÖSSLER, *Z.* 1866, 178). Mineralsäuren fällen aus der wässerigen Lösung Palladiumcyanür. H_2S fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladiums vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. — $Mg(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. — $Ca(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. — $Ba(CN)_2.Pd(CN)_2 + 4H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Wird durch Behandeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium, $BaCO_3$ und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 590). Isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz. — $Hg_2(CN)_2.Pd(CN)_2$. Weifser Niederschlag. — $Pb(CN)_2.Pd(CN)_2$. Weifser Niederschlag. — $Cu(CN)_2.Pd(CN)_2$. Himmelblauer Niederschlag. — $2AgCN.Pd(CN)_2$. Weifse Fällung. — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2 + [Mg(CN)_2.Pd(CN)_2] + 14H_2O$. Orangerothe, äufserst lösliche Krystalle. Die wässerige Lösung ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weifs und zuletzt (bei 200°) citronengelb.

Cyaniridium. Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids $Ir(CN)_3$ bekannt (CLAUS, *J.* 1855, 445. — MARTIUS, *A.* 117, 369).

Iridiumcyanwasserstoff $3HCN.Ir(CN)_3$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz mit H_2SO_4 (M.). — Krystallisirt aus Aether in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether,

leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei 300° dunkelgrün, unter Entwickelung von HCN. — Starke Säure.

$3KCN.Ir(CN)_3$. *Darstellung.* Man schmilzt zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit $1^1/_2$ Thl. KCN und löst die Schmelze in $2^1/_2$ Thln. siedenden Wassers (CLAUS). — Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, *P.* 31, 161; RAMMELSBERG, *P.* 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrome nur theilweise zerlegt.

$3Ba(CN)_2.2Ir(CN)_3 + 18H_2O$. *Darstellung.* Das durch Schmelzen von (rohem) Iridiumsalmiak mit KCN erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der filtrirten Lösung das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit $CuSO_4$ gefällt. Man wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyanür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir) (MARTIUS). — Grofse, lange rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

Cyanplatin. Platincyanür $Pt(CN)_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyanür (DÖBEREINER, *A.* 17, 252; QUADRAT, *A.* 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyanür mit starker Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *Berz. Jahresb.* 27, 193). Beim Fällen einer neutralen Platinchlorürlösung mit $Hg(CN)_2$ (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177). — *Darstellung.* Man erhitzt Ammoniumplatincyanür auf 300° (SCHAFARIK, *J.* 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in NH_3; das erhitzte Cyanür ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCN.

Platinblausäure $2HCN.Pt(CN)_2$ (bei 100°). *Darstellung.* Aus Kupferplatincyanür und H_2S (QUADRAT). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen (Q.). Zerfliefslich. Krystallisirt auch mit $5H_2O$ in zinnoberrothen Prismen mit blauem Flächenschiller (WESELSKY, *J.* 1856, 440). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt oberhalb 100° in HCN und Platincyanür.

Optische Eigenschaften der Platindoppelcyanüre: W. KÖNIG, *P.* (N., F.), 19, 491.

$Pt(CN)_2.2NH_3$. *Darstellung.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von $PtCl_2$ mit KCN (BUCKTON, *A.* 78, 330). — Gelblichweifse, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in $2AgCN.Pt(CN)_2$ und $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). Krystallisirt mit $2H_2O$ in gelben, mit $1H_2O$ in farblosen Krystallen (SCHAFARIK). — $2(NH_3O.HCN).Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Dunkelorange, prismatische, zerfliefsliche Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 900). — $NH_4CN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Prismen (SCHOLZ). — $LiCN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$. Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex (SCHOLZ). — $2NH_3(CH_3)CN.Pt(CN)_2$ (DEBUS, *A.* 128, 205). — $[NH_3(C_2H_5)(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Farblose, tetragonale Krystalle (SCHOLZ). — $[NH(C_2H_5)_2.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Trikline Krystalle (SCHOLZ). — $[N(C_2H_5)_3.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 80° (SCHOLZ). — $2NaCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (SCHAFARIK; QUADRAT, *A.* 70, 302). — $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCN. — Man erwärmt Platinsalmiak mit KCN und etwas Aetzkali (MARTIUS, *A.* 117, 374). — Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwickelung (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Blassgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei 13°; = 2,4548 bei 16° (CLARKE, *J.* 1877, 43). Optische Eigenschaften: HAIDINGER, *J.* 1847/48, 195; BÖTTGER, *J.* 1855, 132. Verbindet sich direkt mit Haloïden. Verhalten gegen organische Basen: SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 602. — $(KCN.NaCN).Pt(CN)_2 + 3H_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 375). — Rubidiumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293).

$Mg(CN)_2.Pt(CN)_2 + 7H_2O$. *Darstellung.* Kaliumplatincyanür wird mit $MgSO_4$ zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (QUADRAT, *A.* 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei 35° gelb und bei 100° farblos. Verliert erst bei 200—230° alles Wasser. Hält bei 150° noch $2H_2O$ (WERTHER, *J.* 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von 16° (Q.); die Lösung ist farblos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wärmeleitungsfähigkeit: LANG, *J.* 1868, 58. Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit $5H_2O$ (WERTHER; WESELSKY, *J.* 1856, 442). Das bei 150° getrocknete Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln mit $2H_2O$ (WERTHER).

$2NH_4CN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 6H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER' DITSCHEINER, *J.* 1865, 293). — $2KCN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 7H_2O$ (HADOW, *J.* 1860, 227; vgl. RICHARD, BERTRAND, *Bl.* 34, 630). — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$ (QUADRAT; SCHAFARIK). — $Sr(CN)_2.Pt(CN)_2 + 5H_2O$ (SCHAFARIK). — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Man vertheilt $BaCO_3$ (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet HCN ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt

Platinchlorür kann auch $PtCl_4$ angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHABUS, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 16° (Q.). Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisirt monoklin (DITSCHEINER, *J.* 1865, 293. — $Zn(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2$ (MARTIUS, *A.* 117, 376). — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (MARTIUS). — $Hg(CN)_2.Pt(CN)_2$. Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). — $5[Hg(CN)_2.Pt(CN)_2].Hg_2(NO_3)_2 + 10H_2O$. Blauer Niederschlag (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 484). — $2Yt(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). — $2La(CN)_3.2Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). — $2Sm(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$. Gelbe, blauglänzende Prismen. Spec. Gew. = 2,744 (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). — $2Ce(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). — $2Er(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 21H_2O$ (CLÈVE, HOEGLUND; CLÈVE, *J.* 1880, 305). — $2Tl(CN).Pt(CN)_2$. Farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). — $[2Tl(CN).Pt(CN)_2] + Tl_2CO_3$. Rothe, metallgrün glänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vgl. CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — $Th(CN)_4.2Pt(CN)_2 + 16H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). — $Pb(CN)_2.Pt(CN)_2 + xH_2O$ (MARTIUS, *A.* 117, 377). — $2Di(CN)_3.3Pt(CN)_2 + 18H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). — $Co(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Ni(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + xH_2O$. Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$ (KNOP, SCHNEDERMANN). — $Cu(CN)_2.Pt(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$ (QUADRAT). — $2AgCN.Pt(CN)_2 + 2NH_3$ (KNOP, SCHNEDERMANN).

Haloïdadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre. Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (zwei Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln (H_2S, SO_2, Zn ...) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

Salze: HOLST, *Bl.* 22, 347. — $Cl_2Pt(CN)_2.2HCN + 4H_2O$ (H.). — $Br_2.Pt(CN)_2 + 2HCN + xH_2O$. *Darstellung.* Aus dem Baryumsalz und H_2SO_4 (B.). — Zerfliefsliche Tafeln; äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $2NH_4CN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2LiCN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2NaCN.Pt(CN)_2.Br_2$. — $2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. Grofse, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEDERMANN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2KCN.Pt(CN)_2.Br_2$. Gelbe Tafeln. — $2KCN.Pt(CN)_2.J_2$. Blauviolette, tetragonale Krystalle. — $Be(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2$. — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + xH_2O$. — $Mg(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$. — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2$. — $Ca(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 7H_2O$. — $Sr(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 7H_2O$. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + 5H_2O$. Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$. Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. — $Ba(CN)_2.Pt(CN)_2.J_2 + xH_2O$. Dunkelblaue Krystalle. — $Zn(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$. — $Cd(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$. — $2Al(CN)_3.3Pt(CN)_2.Br_2 + 22H_2O$. — $Pb(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 2H_2O$. — $Mn(CN)_2.Pt(CN)_2.Cl_2 + 2H_2O$. — $Co(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + 5H_2O$ (?). — $Ni(CN)_2.Pt(CN)_2.Br_2 + xH_2O$.

Platincyanäthyl s. Propionitril $C_2H_5.CN$.

Platincyanidverbindungen. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön kystallisirtes rothes Salz, dem er die Formel $2KCN.Pt(CN)_3 + 5H_2O$ gab. Dasselbe ging durch anhaltendes Behandeln mit Chlor in das oben beschriebene Additionsprodukt $2KCN.Pt(CN)_2Cl_2$ über (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung: $6[2KCN.Pt(CN)_2] + Cl_2 = 5[2KCN.Pt(CN)_2].2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2$. Diese „Cyanide" entstehen auch beim Zusammenbringen von Platindoppelcyanüren mit den Haloïdadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogenannten Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstünde $2KCN.Pt(CN)_2$ aus $2KCN.Pt(CN)_3$, so müsste sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCN und KCNO nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide" wie KNOP dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide" dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure

(spec. Gew. = 1,3). In seinen „Cyaniden" muss daher NO_2 (oder NO_3?) anstatt des Chlors angelagert sein. Nach WILM (Privatmittheilung) gelingt es ähnliche Verbindungen mit HCl darzustellen. Versetzt man eine koncentrirte, wässerige Lösung von frisch bereitetem $2KCN.Pt(CN)_2$ mit Salzsäure, so scheidet sich, nach einiger Zeit, die Verbindung $[2KCNPt(CN)_2 + 3H_2O]_6.2HCl$ aus. Säuert man eine Lösung von Kaliumplatincyanür mit HCl (oder HBr) an und leitet Chlor (oder Bromdämpfe) über die Lösung, so fällt die Verbindung $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6Cl_2$ oder $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6.Br_2$ aus. Durch überschüssiges Haloïd entstehen die farblosen Verbindungen $2KCN.Pt(CN).Cl_2$ u. s. w. (s. o.). Die Darstellung analoger Verbindung mit Jod, HNO_3 oder H_2SO_4 (HADOW) gelang nicht (WILM).

(In den von WESELSKY dargestellten Salzen bedeutet R = NO_2 oder NO_3). — $[2NH_4.CN.Pt(CN)_2]_6R_2 + xH_2O$. — $[2LiCN.Pt(CN)_2]_6.R_2 + 18H_2O$. — $[2KCN.Pt(CN)_2]_6.2HCl + 18H_2O$. Gleicht ganz der Chlor- und Bromverbindung (WILM). — $[2KCN.Pt(CN)_2]_6.Cl_2 + 18H_2O$. Kupferrothe Nadeln mit metallgrünem Glanze. Verliert bei 100° $15H_2O$ und den Rest bei 186° (H.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung ist farblos; sie giebt mit $ZnSO_4$ einen Niederschlag von Zinkplatincyanür, während das Chlorprodukt $2KCN.Pt(CN)_2Cl_2$ gelöst bleibt (H.). Geht durch NH_3 oder K_2CO_3 in $2KCN.Pt(CN)_2$ über. — $[2KCN.Pt(CN)_2]_6Br_2 + 18H_2O$. Gleicht ganz der Chlorverbindung (WILM). — $[Mg(CN)_2.Pt(CN)_2]_6.R_2 + 42H_2O$ (W.).

Cyanosmium. Entspricht dem Platincyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446; MARTIUS, *A.* 117, 361). — Cyanür $Os(CN)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelcyanüre mit konc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag $[Os(CN)_2?]$ aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

Osmiumcyanwasserstoff $2HCN.Os(CN)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und koncentrirter Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCN.Os(CN)_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Osmiumsäure OsO_2 in koncentrirter Kalilauge auf, giebt $1^1/_4$ Thl. KCN hinzu, verdampft zur Trockene und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er weifs geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser ausgezogen (M.). Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein $4KCN.Fe(CN)_2$ beigemengt enthält (CLAUS, *J.* 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit diesem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern.

$2Ba(CN)_2.Os(CN)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Röthlichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $[2KCN.Ba(CN)_2].Os(CN)_2 + 3H_2O$ (M.). — $4Fe(CN)_3.3Os(CN)_2 + xH_2O$. Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag, der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird. Unlöslich in Wasser.

Cyankupfer. Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid $Cu(CN)_2$ ist sehr unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür $Cu_2(CN)_2$ über. Auch die Doppelcyanide des Cyanids $Cu(CN)_2$ sind sehr unbeständig; dagegen sind Kupfercyanür $Cu_2(CN)_2$ und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

Kupfercyanür $Cu_2(CN)_2$ entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit KCN, als auch durch Fällen einer mit SO_2 versetzten Kupferoxydlösung. — Weifses Pulver, unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCN und NH_3; die Lösungen sind farblos. Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Krystallen (monokline Prismen: DAUBER, *A.* 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von, in Wasser vertheiltem, Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 78, 370).

Kupfercyanid. Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCN entsteht ein gelber Niederschlag $Cu(CN)_2$ (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid übergeht.

Kupfercyanürcyanide. 1. $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 5H_2O$. Der durch KCN aus Kupferoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Derselbe Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMMELSBERG, *A.* 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan und wird weifs. Löst sich in NH_3 mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdünnten Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Cyankaliumlösung erhielt DUFAU (*A.* 88, 278) einen grünen, krystallinischen Niederschlag von $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + H_2O$. Derselbe Körper wurde erhalten beim Einleiten von HCN in, mit Wasser angerührtes, Kupferoxydhydrat. LALLEMAND (*J.* 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag für Cyanid (?) $Cu(CN)_2$. — 2. $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + H_2O$. Entsteht bei fast vollständiger Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Koncentration (DUFAU). — Olivengelbes, amorphes Pulver.

$Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen von Kupferoxydlösung mit NH_4CN (DUFAU). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystallisiren grüne Nadeln: $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$, und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak blaue Nadeln oder Blättchen: $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$. — $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 3NH_3$ (MILLS, *Z.* 1862, 545). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ (HILKENKAMP, *A.* 97, 218). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3$ (HILKENKAMP). — $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + 6NH_3$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 134, 33). — $NH_4CN.Cu_2(CN)_2$ (LALLEMAND, *J.* 1864, 301). — $2NH_4CN.Cu_2(CN)_2$ (DUFAU). — $KCN.Cu_2(CN)_2 + H_2O$ (SCHIFF, BECCHI, *A.* 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter Zersetzung. — $2KCN.Cu_2(CN)_2$. Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *Berz. Jahresb.* 18, 165; und *J.* 1859, 273; LALLEMAND, *J.* 1864, 301). — $6KCN.Cu_2(CN)_2$ (RAMMELSBERG). Farblose Rhomboëder. — $4KCN.3Cu_2(CN)_2$ (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kaliumkupfercyanüre wird durch H_2S kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des Cadmiums vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. — $Ba(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + H_2O$ (WESELSKY, *B.* 2, 590). — $2Cd(CN)_2.Cu_2(CN)_2$ (SCHÜLER, *A.* 87, 48). — $Cd(CN)_2.Cu(CN)_2$ (SCHÜLER).

Cyansilber AgCN. Blausäure fällt aus Silberlösungen weifses, käsiges Cyansilber, das sich am Lichte nicht verändert (Unterschied von AgCl). Wandelt sich beim Kochen mit K_2CO_3 in Nadeln um (BLOXAM, *J.* 1884, 475). Spec. Gew. = 3,943 (GIESECKE, *J.* 1860, 17); = 3,988 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 279. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in NH_3 und KCN. Die Lösung des Cyansilbers in Cyankalium wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur die Hälfte des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 485). Zerfällt mit HCl sofort in Blausäure und AgCl; mit H_2S entstehen Blausäure und Ag_2S (vgl. BÉCHAMP, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit NaCl oder $HgCl_2$ entsteht Chlorsilber und NaCN, resp. $Hg(CN)_2$. Geht beim Erhitzen mit Schwefel in Rhodansilber über.

$AgCN.NH_3$. Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (WEITH, *Z.* 1869, 380). — $N(CH_3)_4.CN + AgCN$. Grofse Säulen. Schmilzt bei 208° unter beginnender Zersetzung. Aus der wässerigen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure AgCN gefällt (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). — NaCN.AgCN. Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von 20° und in 24 Thln. Alkohol (von 85%) bei 20° (BAUP, *J.* 1858, 234). — KCN.AgCN. Regelmäfsige Oktaëder (RAMMELSBERG, *P.* 38, 376); rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 372). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 20° und in 25 Thln. Alkohol (von 85%) bei 20° (BAUP). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *Berz. Jahresb.* 25, 294). — NaCN.2KCN.3AgCN. Kurze rhomboïdale Prismen, löslich in 4,4 Thln. Wasser von 15° und in 22 Thln. Alkohol von 17° (BAUP). — $Hg(CN)_2.HgSO_4.2AgCN + H_2O$ (GEUTHER, *A.* 106, 242). — $AgNO_3.2AgCN$ (WÖHLER, *P.* 1, 234). — $2AgNO_3.AgCN$ (BLOXAM, *J.* 1883, 472; 1884, 475). — Ferro- und Ferricyansilber s. S. 1119 und 1129.

Cyangold. Goldcyanür AuCN. *Darstellung.* Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene und wäscht den Rückstand mit Wasser (HIMLY, *A.* 42, 157). — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in KCN und NH_3. Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird von Säuren nicht zersetzt. Wird von H_2S nicht verändert. Löst sich allmählich in Schwefelammonium; aus der Lösung fällen Säuren Schwefelgold.

Doppelcyanüre: HIMLY; LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NH_4CN.AuCN$ (H.; L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — NaCN.AuCN (L.). — KCN.AuCN. *Darstellung.* Man löst Knallgold in KCN (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). — Farblose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und 1/2 Thle. siedendem Wasser (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fällen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, Cyangold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. Auch beim Erwärmen mit $HgCl_2$ fällt AuCN aus. Wird zum Vergolden benutzt. — $Ca(CN)_2.2AuCN + 3H_2O$ (L.). — $Sr(CN)_2.2AuCN + 3H_2O$ (L.). — $Ba(CN)_2.2AuCN + 2H_2O$ (L.). — $Zn(CN)_2.2AuCN$ (L.). — $Cd(CN)_2.2AuCN$ (L.). — $Co(CN)_2.2AuCN$ (L.).

Goldcyanid $Au(CN)_3 + 3H_2O$ (?) oder vielmehr $Au(CN)_3.HCN + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumdoppelcyanid mit $2HFl.SiFl_4$ oder aus dem Silbersalz (s. S. 1130) mit HCl (HIMLY, *A.* 42, 337). — Grofse farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 50°. Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$NH_4.CN.Au(CN)_3 + H_2O$ (H.). — $KCN.Au(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man trägt völlig neutrale Goldchloridlösung in KCN ein (H.). — Grofse, farblose Tafeln.

Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in Alkohol. Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht $KCN.AuCNJ_2$ (LINDBOM, *Bl.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei 200°; zerfällt bei weiterem Erhitzen in Cyan und KCN.AuCN. Giebt mit Silberlösung einen käsigen, farblosen Niederschlag $[AgCN.Au(CN)_3]$ (?). — $Co(CN)_2.2Au(CN)_3 + 9H_2O$ (LINDBOM).

Additionsprodukte der Goldcyanürdoppelsalze. Kaliumgoldcyanür löst Jod unter Bildung von $KCN.AuCN.J_2$. Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter Bildung der analogen Verbindungen $KCN.AuCN.Cl_2$, — $KCN.AuCN.Br_2$ (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 213). — Salze: LINDBOM, *Bl.* 29, 416. — $NaCN.AuCN.Br_2 + 2H_2O$. — $KCN.AuCN.Cl_2 + H_2O$. — $KCN.AuCN.Br_2 + 3H_2O$. — $KCN.AuCN.J_2 + H_2O$. — $Ca(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 10H_2O$. — $Ca(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 8H_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + xH_2O$. — $Sr(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 8H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 10H_2O$. — $Ba(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$. — $Zn(CN)_2.2(AuCN.Cl_2) + 7H_2O$. — $Zn(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 8H_2O$. — $Cd(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 6H_2O$. — $Co(CN)_2.2(AuCN.Br_2) + 9H_2O$. — $Co(CN)_2.2(AuCN.J_2) + 10H_2O$.

Substitutionsprodukte der Blausäure (Haloïdverbindungen des Cyans).
Chlorcyan (gasförmiges) CNCl. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure (BERTHOLLET; GAY-LUSSAC) oder auf Cyanquecksilber (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich selbst im Sonnenlicht nicht mit Chlor. — *Darstellung.* Man sättigt eine gesättigte, wässerige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, *A.* 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühlte, wässerige Blausäure (von 16 %) einzuleiten (GAUTIER, *A.* 141, 122).

Leicht kondensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, *J.* 1863, 65 u. 67. Erstarrt bei — 5 bis — 6° (WÜRTZ, *A.* 79, 284) und siedet bei + 15,5° (WÜRTZ; SALET, *A.* 136, 144), + 12,66° (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (ber. = 2,13) (SALET). Bildungswärme des Chlorcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren theilweise in Cyanurchlorid $(CNCl)_3$ um. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chlorcyan; die Lösung wird nicht durch $AgNO_3$ gefällt (SERULLAS). 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und Kaliumcyanat. $CNCl + 2KHO = KCl + KCNO + H_2O$. Mit Natriumalkoholat entsteht Cyanätholin $CN.OC_2H_5$. Mit NH_3 (in ätherischer Lösung) bildet Chlorcyan Salmiak und Cyanamid $CN.NH_2$. Chlorcyan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung 2CNCl.CNH (WÜRTZ, *A.* 79, 281) existirt nicht (NAUMANN; VOGT, *A.* 155, 170). Verhalten von CNCl gegen $NH_3O.HCl$, PH_4J, Harnstoff u. s. w.: TRAUBE, *B.* 18, 462.

$BCl_3.CNCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von CNCl in BCl_3 (MARTIUS, *A.* 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in HCl, CNCl und $B(OH)_3$. Sublimirt nicht unzersetzt. — $TiCl_4.CNCl$. Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von CNCl. Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, *A.* 73, 220). — $SbCl_5.CNCl$ (?) (KLEIN, *A.* 74, 84). — Verbindung mit Aethylcyanid: s. Propionitril.

Cyanurchlorid $(CNCl)_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 9, 84). Aus Cyanursäure und PCl_5 (BEILSTEIN, *A.* 116, 357). — *Darstellung.* Man leitet 85 g wasserfreie Blausäure (aus 500 g gelbem Blutlaugensalz) in 325 g trocknes Chloroform und dann, unter guter Kühlung, trocknes Chlor, lässt zwölf Stunden stehen, kocht hierauf am Kühler und destillirt die abgegossene Chloroformlösung (CLAËSSON, *B.* 18, [2], 496).

Monokline (?) Krystalle. Schmelzp.: 145° (GAUTHIER, *A.* 141, 124), Siedep.: 190° (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (ber. = 6,39) (BINEAU, *Berz. Jahresb.* 19, 195). Riecht heftig nach Mäuseexcrementen. Sehr giftig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in HCl und Cyanursäure zerfallend. Mit NH_3 entsteht erst Chlorcyanamid und dann Melamin. Ebenso erhält man mit Methylamin erst das Chlorid $(CN)_3(NH.CH_3)_2.Cl$ und dann Trimethylmelamin. Löst sich in KHS unter Bildung von Trithiocyanursäure. Löst sich leicht und unzersetzt in Aether. Alkohole setzen sich mit Cyanurchlorid um in Cyanursäure und Alkylchloride; ebenso erhält man mit Phenol Chlorbenzol (CLAËSSON). Cyanurchlorid wirkt auf wasserfreies Natriumacetat bei 100° nach der Gleichung $C_3N_3Cl_3 + 3Na.C_2H_3O_2 = 3C_2H_3OCl + (CNONa)_3$ (SENIER, *B.* 19, 310). Ebenso wirkt Cyanurchlorid auf

Natriumbenzoat und Natriumformiat (S.). $C_3N_3Cl_3 + 3Na.CHO_2 = (CNO.Na)_3 + 3CHO.Cl$ ($= 3CO + 3HCl$). Auf Silberacetat wirkt Cyanurchlorid nicht ein.

Bromcyan CNBr. *Bildung* und *Darstellung* wie bei Chlorcyan (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 94). Zu seiner Darstellung giefst man in, mit Eis gekühlte, wässerige Blausäure Brom oder benutzt eine ebenso abgekühlte Cyankaliumlösung (LANGLOIS, *A. Spl.* 1, 384).

Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 61,3° bei 750 mm (MULDER, *R.* 4, 151). Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 80.

Cyanurbromid $(CNBr)_3$. *Bildung.* Aus wasserfreier Blausäure und Brom (PONOMAREW, *B.* 18, 3261; vgl. SERULLAS, *P.* 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf 130—140° (EGHIS, *B.* 2, 159). Völlig reines Bromcyan polymerisirt sich nicht, versetzt man aber eine ätherische Lösung von CNBr mit Brom, oder besser, leitet man in eine solche Bromwasserstoffgas, so fällt Cyanurbromid aus (PONOMAREW). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. trocknes, rothes Blutlaugensalz mit 6 Thln. Brom fünf bis sechs Stunden lang auf 220° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2894). Mit (1 Thl.) entwässertem, gelbem Blutlaugensalz und (10 Thln.) Brom wird (bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf 200—220°) weniger Cyanurbromid erhalten (M., W.). — Amorphes, weifses Pulver. Schmilzt über 300°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in HBr und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 140° entstehen Acetylbromid und Cyanursäure (PONOMAREW). Sehr giftig.

Jodcyan CNJ. *Vorkommen.* Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCANLAN u. A., *J.* 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, *A.* 120, 36). — Lange, farblose Nadeln. Krystallisirt aus Aether oder absolutem Alkohol in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, *J.* 1850, 354). Riecht stechend. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 2, 75; SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 5, 66). Bildungswärme des Jodcyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Setzt sich mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl um in C_2H_5J und $Zn(CN)_2$ (CALMELS, *Bl.* 43, 82). Mit Aluminiumäthyl entstehen AlJ_3 und Aethylcyanid. Liefert mit Zink $Zn(CN)_2$ und dann ZnJ_2 (CALMELS). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCN, KJ und KJO_3. Mit wässerigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCN ein. Löst sich in Alkalisulfiten unter Bildung von HCN und HJ (STRECKER, *A.* 148, 95). $K_2SO_3 + CNJ + H_2O = HJ + CNH + K_2SO_4$. Sehr giftig. — Es ist noch nicht gelungen, das Jodcyan zu polymerisiren.

$KJ.4CNJ + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. — 1 Thl.) KCN in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, prismatische Nadeln ab (LANGLOIS, *A. ch.* [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben an Wasser — KJ, an Aether — CNJ ab. Schmelzp.: 90°. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich an CNJ reichere, dickere Krystalle: $KJ.4CNJ + 4H_2O$. Diese Krystalle entwickeln bei 95° Jodcyan und schmelzen dann bei 120—130°.

Cyanurjodid $(CNJ)_3$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und Jodwasserstoffsäure (von 57 %), in der Kälte (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 497). Dunkelbraunes, unlösliches Pulver. Zerfällt oberhalb 200° glatt in Paracyan und Jod. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt; bei 125° entstehen HJ und Cyanursäure.

Cyanurchlorodijodid $(CN)_3ClJ_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Cyanurjodid, aus Cyanurchlorid und HJ (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 497). — Sublimirbar.

Cyanamid $CN.NH_2 = C(NH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Amoniaklösung (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 78, 229). $CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl$. Beim Ueberleiten von CO_2 über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: 1. $NaNH_2 + CO_2 = NH_2.CO.ONa$. — 2. $NH_2.CO_2Na = NCONa + H_2O$. — 3. $NCONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 203). Beim Erwärmen von Harnstoff (oder auch kohlensaurem oder carbaminsaurem Ammoniak) mit Natrium (FENTON, *Soc.* 41, 262). $CO(NH_2)_2 + Na = CN.NH_2 + H + NaOH$. Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit HgO (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 25; vgl. BAUMANN, *B.* 6, 1371). $CS(NH_2)_2 - H_2S = CN_2H_2$. Wie Quecksilberoxyd wirken auch $HgCl_2$, PbO_2, Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (MULDER, SMIT, *B.* 7, 1636). — *Darstellung.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlages mit überschüssigem Natron und sorg-

fältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kaltbereitete, nicht ganz gesättigte, wässerige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vakuum über H_2SO_4 eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamin bleibt hierbei ungelöst (VOLHARD; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 298). PRÄTORIUS (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit HgO in absolut-alkoholischer Lösung darzustellen (nach BAUMANN, *B.* 6, 1376). Ausbeute 36—38 % von Thioharnstoff. Reiner Thioharnstoff wird durch HgO nur unvollständig entschwefelt, ist demselben aber eine kleine Menge Ammoniumrhodanid beigemengt, so erfolgt die Entschwefelung vollständig (TRAUBE, *B.* 18, 461). — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebrannter Kalk (CaO) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässerige Lösung mit CO_2 gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 79). — Man erwärmt gelinde Harnstoff mit Natrium, löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch H_2S.

Verhalten des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 301; PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.: 40°. Bleibt beim Verdunsten der Lösungen flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in NH_3 und Melam zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit NH_3 versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absolutem Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten (PRÄTORIUS). Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus. $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei größtentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammoniak. Aehnlich wirkt Phosphorsäure (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso, nur langsamer, wirkt Milchsäure. Koncentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und CO (PRÄTORIUS). — Mit Haloïdsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff. Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und Alkohol (BAUMANN; PRÄTORIUS). Cyanamid liefert, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, Ammoniak und Methylamin (DRECHSEL). $CN.NH_2 + H_2 = CNH + NH_3$ und $CNH + H_4 = CH_3.NH_2$. Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitritlösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen CO_2, Stickstoff und Dicyandiamid (DRECHSEL). $4CN.NH_2 + 4KNO_2 = 2K_2CO_3 + 8N + (CN.NH_2)_2 + 2H_2O$. Mit Silbernitrit erhält man AgCN und Cyanamidsilber. $3CN.NH_2 + 4AgNO_2 = CN.NAg_2 + AgCN + AgNO_3 + CO_2 + 6N + 3H_2O$.

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbirt, in wässeriger Lösung, CO_2 und bildet cyanamidkohlensaures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester entsteht Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. Mit Chloressigester entsteht, unter diesen Umständen, Melidoessigsäureester $[N_3H_5(CN)_3].CH_2.CO_2.C_2H_5$. Cyanamid verbindet sich mit den Amidosäuren $C_nH_{2n+1}NO_2$ direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin $CH_3NH.CH_2.CO_2H$ resultirt Kreatin. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin $C_3H_5(CHO)N_6$ genannter Körper. Cyanamid vereinigt sich in höherer Temperatur mit Salmiak zu salzsaurem Guanidin; mit salzsaurem Hydroxylamin zu salzsaurem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsaures Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem gelblichen, amorphen Pulver (HOFMANN, *J.* 1861, 530). Mit Kaliumcyanat entsteht amidodicyansaures Kalium $K.C_2H_2N_3O$. Natriumcyanamid verbindet sich mit Alkylcarbimiden und Senfölen zu Derivaten der Amidodicyansäure. $CN.NH.Na + C_2H_5.N.CO = CN.NNa.CO.NH.C_2H_5$. Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu

Diguanid $C_2H_7N_5$. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307). Die Cyanate der Erden und vieler anderen Metalle zerfallen beim Schmelzen in Cyanamidsalze und CO_2 (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205). $Ca(CNO)_2 = CO_2 + CaN.CN$. Beim Glühen von (reinem) Cyanbaryum im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidbaryum. $Ba(CN)_2 + N = BaN.CN + CN$. Auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ($2KCN + 4NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + Na_2O + H_4$) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ($2KCNO + 2NaOH = K_2CN_2 + Na_2CO_3 + H_2O$) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 83). Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumcyanamid (DRECHSEL). $CNONa + NaNH_2 = CN.NNa_2 + H_2O$. Durch wässerige Alkalien oder Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetallsalze können nur auf trocknem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser sofort die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten.

CN.NHNa. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und CO_2 an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH_3 und Stickstoff. — $Na_2.CN_2$. *Bildung.* Aus Natriumamid und Natriumcyanat (s. oben); beim Schmelzen von Natriumcyanamid mit Natriumamid. $Na.NHCN + Na.NH_2 = Na_2.CN_2 + NH_3$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 90). Giebt beim Schmelzen mit Kohle Cyannatrium. $Na_2.CN_2 + C = 2NaCN$. — $NaK.CN_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81). $KCN + Na + N = NaK.CN_2$. — $Ca.CN_2$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Calciumcyanat (D.); durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). Sehr beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz. $2Ca(CN_2) + 2H_2O = Ca(CN.NH)_2 + Ca(OH)_2$. Das Salz $Ca(CN.NH)_2$ entsteht auch durch Auflösen von Kalkmilch in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer koncentrirten wässerigen Lösung von Calciumcyanamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes $CN.N(Ca.OH)_2 + 6H_2O$ aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (MEYER). — $Hg.CN_2$. Weifser Niederschlag (erhalten aus Cyanamid, $HgCl_2$ und Kalilauge) (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Löslich in verdünnter Salzsäure. — $Pb(CN_2)$. Cyanamid erzeugt in einer mit NH_3 versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — $Cu.CN_2$. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — $Ag_2.CN_2$. Amorpher, hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verdünntem Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid (DRECHSEL).

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 315; MULDER, *B.* 7, 1634. — $CN.NH_2.2HCl$. *Darstellung.* Beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absolutem Aether. — Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch Wasser zersetzt. Verbindet sich nicht mit $PtCl_4$ oder $AuCl_3$. — Die alkoholische Lösung der Verbindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystalisirt die Verbindung $CN.NH_2.HgCl_2 + 3H_2O$. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). — $CN.NH_2.2HBr$ (D.).

Alkylderivate des Cyanamids. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylcyanamid u. s. w. (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylirten Thioharnstoffen mit $Pb(OH)_2$,HgO (HOFMANN, *B.* 3, 264). $CH_3.NH.CS.NH_2 - H_2S = (CH_3)NH.CN$. Die alkylirten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit HCl und $PtCl_4$ verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung gehen sie, durch Verdreifachung des Moleküls, in alkylirte Melamine über (vgl. BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Methylcyanamid $CN.NH(CH_3)$ geht in wässeriger Lösung rasch in Trimethylmelamin über. In trockner Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

Diäthylcyanamid $CN.N(C_2H_5)_2$. Aethylcyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthylcyanamid und eine krystallisirte Base $C_4H_8N_4$ (Aethyldicyandiamid?) (CLOËZ, CANNIZZARO). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Aethyljodid (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 428). — Flüssig. Siedep.: 186° (S., F.); 190° (CL., C.). Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diäthylamin.

Allylcyanamid (Sinamin) $C_4H_6N_2 = CN.NH(C_3H_5)$ [oder = $(CN.NH.C_3H_5)_3$?]. *Bildung.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat im Wasserbade (WILL, *A.* 52, 15; vgl. ROBIQUET, BUSSY, *J. pr.* 19, 234). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, aus welchem sich bei mehrmonatlichem Stehen Krystalle ausscheiden. — *Darstellung.* Man schüttelt eine wässerige Lösung von Allylthioharnstoff mit HgO, bis die Flüssigkeit eine ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt (ANDREASCH, *M.* 2, 780). — Krystallisirt mit $^1/_2$ Mol. Wasser $(2C_4H_6N_2 + H_2O)$ in monoklinen, vierseitigen Säulen. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden. — $C_4H_6N_2.HgCl_2$. Niederschlag. — $2C_4H_6N_2.PtCl_4$. Gelblich weifser, flockiger Niederschlag.

Aethylallylcyanamid $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_3H_5)$ oder $(CN.NC_2H_5,C_3H_5)_3$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat und Kalilauge (HINTERBERGER, *A.* 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagirt alkalisch. Schmeckt sehr bitter. — $2C_6H_{10}N_2.3HgCl_2$. Weifser, flockiger Niederschlag. — $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 1. — **Acetylcyanamid** $C_3H_4N_2O = CN.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Acetylchlorid wirkt äufserst heftig auf Cyanamid ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht Natriumacetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und zerlegt das Silberacetcyanamid mit H_2S (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 7). — Stark saurer Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt sich beim Erhitzen explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. — $Na(C_2H_3O).NCN$. Wird aus dem Silbersalz und NaCl rein erhalten. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natriumcyanat. $(C_2H_3O)Na.N.CN = C_2H_3N + NaOCN$. — $Ag(C_2H_3O)N.CN$. *Darstellung.* Man übergiefst 73 g vollkommen trockenes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum Kochen und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid hinzu. Man digerirt drei bis vier Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wächst ihn anhaltend (um freies Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit $AgNO_3$. Den Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes Lösen in NH_3 und Neutralisiren der Lösung mit HNO_3. — Weifser, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in NH_3 und (unter Zersetzung) in Salpetersäure. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diacetylcyanamid $C_5H_6N_2O_2 = CN.N(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Silberacetcyanamid wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Acetylchlorid digerirt. Aus Kupfercyanamid und Acetylchlorid wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Zersetzt sich bei 65°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Butyrylcyanamid $C_5H_8N_2O = CN.NH(C_4H_7O)$. *Darstellung.* Man stellt aus Natriumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrcyanamid dar und fällt mit Silberlösung. — $Na.C_5H_7N_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_5H_7N_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich in NH_3 und HNO_3.

Isovalerylcyanamid $C_6H_{10}N_2O = CN.NH(C_5H_9O)$. *Darstellung.* Wie bei Acetylcyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim Erhitzen unter explosionsartigem Geräusch fest. — $Ag.C_6H_9N_2O$. Weifser, undeutlich krystallinischer Körper.

Cyanamidokohlensäure $C_2H_2N_2O_2 = CN.NH.CO_2H$. Die Alkali- und Erdsalze des Cyanamids absorbiren direkt CO_2 (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419). $2CN.NHNa + CO_2 = CN.NNa.CO_2Na + CN.NH_2$. Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens sofort in CO_2 und Cyanamid.

Es sind nur zweibasische Salze $Mé_2.C_2N_2O_2$ bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Cyanamidsilber: $K_2.C_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = CN.NAg_2 + 2KNO_3 + CO_2$. Mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung

geht. — $Na_2.C_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man leitet CO_2 in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen fällbar. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht ein Mononatriumsalz $CN.NH.CO_2Na$ darzustellen. — $K_2.C_2N_2O_2$. Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol ölig gefällt. — $Ca.C_2N_2O_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 40—50° sehr schnell in Cyanamid und $CaCO_3$. 1 Thl. löst sich in 73 Thln. siebenprocentigen Ammoniaks bei 18°. Verliert bei 130° nur $4H_2O$. — $Sr.C_2N_2O_2 + 2^1/_4$ (?) H_2O. Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. — $Ba.C_2N_2O_2 + 1^1/_2 H_2O$. Körnig-krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_4H_6N_2O_2 = CN.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid darstellen (MEYER). Cyamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Kaliumcyanamidokohlensäureester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 146). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KOH = CN.NK(CO_2.C_2H_5) + K_2CO_3 + C_2H_5(OH) + H_2O$. Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in CO_2, Alkohol und Cyanamid. Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung $C_4H_6N_2O_2.2HCl$ aus. Dieselbe bildet ein zerfliefsliches Krystallpulver, löst sich äufserst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäureester über. $CN.NH(CO_2.C_2H_5).2HCl + H_2O = NH_2.CO.NH.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$.

$Na.C_4H_5N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyamidodikohlensäureester mit Natriumalkoholat auf 150° (BAESSLER). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa = CN.NNa(CO_2.C_2H_5) + C_2H_5O.CO_2Na + (C_2H_5)_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 241°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Aethylcarbimid. $CN.NNa.CO_2.C_2H_5 = CNONa + C_2H_5.N.CO$. — $K.C_4H_5N_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 199°. — $OH.Cu.C_4H_5N_2O_2$. Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in NH_3. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser käsiger Niederschlag.

Diäthylester $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei 150° (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 213°. Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

Cyamidodikohlensäureäthylester $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester. $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein und giebt das Natriumsalz: $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNaCO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$. Auf Natriumcyanamidokohlensäureester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein: $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhafte Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (acht bis zwölf Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von 35—40° ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn aus Aether um.

Lange seideglänzende Prismen. Schmelzp.: 32,8°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, weniger in CS_2. Zerfällt beim Destilliren in CO_2, $C_2H_5.NCO$ und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser, schon bei 50°, Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Spaltung in CO_2, Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein. $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_6O$; der Ester zersetzt sich dann weiter in CO_2, Alkohol und Cyanamid. Von Natriumalkoholat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäureesters übergefüht. Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäureester und Urethan (?). $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NH_3 = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + NH_2.CO_2.C_2H_5$.

Laktocyanamid $C_4H_6N_2O_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.CN$. *Bildung.* Man versetzt eine koncentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid $C_3H_4O_2$, digerirt bei 100°, sättigt die Lösung mit CO_2 und verdampft das (mehrmals mit

Wasser geschüttelte) Filtrat vom K_2CO_3 bei 100° (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 31). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ag.C_4H_5N_2O_2$. Weifser, käsiger Niederschlag, unlöslich in NH_3, löslich in HNO_3.

Succincyaminsäure $C_5H_6N_2O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NH.CN$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 193). $C_4H_4O_3 + CN.NHK = K.C_5H_5N_2O_3$. Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des, in absolutem Aether vertheilten, Silbersalzes mit H_2S. — Lancettförmige Blätter. Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, äufserst leicht in Wasser. Zersetzt sich in wässeriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol.

$Na_2.C_5H_4N_2O_3 + 5H_2O$. Schwertförmige Blätter. — $K_2.C_5H_4N_2O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man vermischt die wässerigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, unter Kühlung allmählich 7,2 Thle. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_5H_4N_2O_3 + 4H_2O$. Lange, lancettförmige Blätter, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_5H_4N_2O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man trägt 50 g Bernsteinsäureanhydrid in eine wässerige Lösung von 21 g Cyanamid ein, giefst koncentrirtes Barytwasser bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus dem Filtrat wird durch Alkohol succincyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die wässerige Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. — $Ag.C_5H_5N_2O_3$. Wird durch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. — Schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — $Ag_2.C_5H_4N_2O_3$. Flockiger, weifser Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Leicht löslich in Ammoniak und daraus durch verdünnte Salpetersäure fällbar.

Succincyanimid $C_5H_4N_2O_2 = C_4H_4O_2.NCN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Succinylchlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 207). Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heifsem Aceton. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Succincyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol wird Succincyaminsäureester gebildet. Verbindet sich beim Schmelzen mit Cyanamid zu Succincyamid.

Succincyamid $C_6H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_2H_4(CO.NH.CN)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Die Natriumverbindung des Succincyamids entsteht, neben Succincyaminsäure, beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumalkoholat [$C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN.NHNa = C_4H_4O_2(N.CNNa)_2 + 2C_2H_5.OH$] und beim Behandeln von, in absolutem Aether suspendirtem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 214). Das freie Succincyamid gewinnt man durch Zerlegen des, in Alkohol suspendirten, Silbersalzes mit H_2S. — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und dann bei 104—105° schmelzen. Das wasserfreie Succincyamid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen mit Alkohol (?).

$Ag_2.C_6H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Das rohe Succincyamidnatrium wird in Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Dadurch bleibt Succincyamidsilber ungelöst, während succincyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

Cyanamid und Aldehyde. 1. **Aldehydcyanamid** (Triäthylidenmelamin) $C_9H_{14}N_6O = (C_2H_4)_3N_3(CN)_3.H_2O$. Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst (KNOP, *A.* 131, 253). Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin, $CHCl_3$ oder C_6H_6 blätterig gefällt. In CS_2 ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoëfficienten wie CS_2 und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

2. **Cyanamidchloral** $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)_x$. Cyanamid vereinigt sich heftig mit Chloral (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

Dicyanamid $C_2HN_3 = NH(CN)_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$ (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 249).

Kaliumsalz $K.C_2N_3$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge; beim Einleiten von Cyanchlorid in koncentrirte Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANNOW, *B.* 4, 254). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thln. $Hg(CN)_2$ allmählich bis zur deutlichen Rothgluth, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Fällen mit Alkohol (BANNOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit $AgNO_3$ einen weifsen, lichtbeständigen Niederschlag $Ag.C_2N_3$, der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.

Dicyandiamid $C_2H_4N_4 = NH:C(NH_2).NH.CN = \begin{matrix} N.C.NH_2 \\ NH_2.\ddot{C}.\ddot{N} \end{matrix} = NH:C\langle\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\rangle C:NH$ (?). *Bildung.* Cyanamid geht bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder koncentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Blättchen oder dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 205° (HAAG). Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin $C_2H_6N_4O$ über. Verhalten von Dicyandiamid gegen HCl bei 140°: BAMBERGER, *B.* 16, 1462. Mit Zn + HCl liefert Dicyandiamid: NH_3 und Methylamin. Nimmt direkt kein Brom auf (MULDER, *R.* 1, 200). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 170° in CO_2, NH_3 und Melanurensäure $C_3H_4N_4O_2$. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumcarbonatlösung auf 120°. Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Salmiaklösung auf 150° entsteht salzsaures Guanidin (RATHKE, *B.* 18, 3107). $C_2H_4N_4 + 2H_2O = CH_5N_3 + CO_2 + NH_3$. Zerfällt beim Kochen mit Baryt in NH_3 und Dicyanamidosäure $C_2H_3N_3O$. Dicyandiamid verbindet sich langsam mit H_2S zu Guanylthioharnstoff. Wendet man Schwefelammonium an, so entstehen daneben $NH_4.SCN$ und Thioharnstoff. Verbindet sich mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin.

$Na.C_2H_3N_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dicyandiamid in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* 16, 1461). — Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von feuchter Kohlensäure zersetzt. — $C_2H_4N_4.AgNO_3$. Dicyandiamid scheidet beim Versetzen mit $AgNO_3$ glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässerige Lösung mit etwas NH_3, so wird die Silberverbindung $Ag.C_2H_3N_4$ als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethyldicyandiamid $C_4H_8N_4 = C_2H_3(C_2H_5)N_4$ (?). *Bildung.* Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 96). — Fest; destillirt unzersetzt über 300°. Schwache Base. — Das Platindoppelsalz bildet gelbe Schuppen und löst sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol.

Dicyandiamidin (Guanylharnstoff) $C_2H_6N_4O = NH:C(NH_2).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* 122, 25). $(CN.NH_2)_2.H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$. Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren (H_2SO_4, H_3PO_4) auf Cyanamid, insofern Dieses zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, *B.* 6, 1374). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz (BAUMANN, *B.* 7, 446). $CO(NH_2)_2 + CH_5N_3 = C_2H_6N_4O + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Guanidincarbonat mit 2—2½ Thln. Harnstoff auf 150—160°, löst das Produkt in Wasser und fällt durch Kupfervitriol und Natronlauge das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man mit H_2S (BAUMANN, *B.* 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig CO_2 an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, *B.* 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt beim Digeriren mit Barytwasser in CO_2, NH_3 und Harnstoff (B.). $C_2H_6N_4O + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + CO_2 + 2NH_3$. Liefert beim Erhitzen mit H_2S Guanylthioharnstoff.

Salze: HAAG. — $Cu(C_2H_5N_4O)_2$. Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Krystalle der Kupferverbindung aus (charakteristische Reaktion auf Dicyandiamidin). Sehr wenig löslich in Wasser. — $C_2H_6N_4O.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_2H_6N_4O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbrothe Krystalle. — $C_2H_6N_4O.HNO_3$. — $(C_2H_6N_4O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Das neutrale Carbonat $(C_2H_6N_4O)_2.H_2CO_3$ konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zerfällt es in CO_2, NH_3 und Guanidincarbonat (BAUMANN, *B.* 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat $C_2H_6N_4O.H_2CO_3$

wird erhalten durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes (B.). — Schwer lösliches Krystallpulver: 1 Thl. löst sich in 150 Thln. Wasser von 18°. Fängt schon unter 50° an sich zu zersetzen. — Oxalat $(C_2H_6N_4O)_2.C_2H_2O_4$.

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff) $C_2H_6N_4S = NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Dicyandiamid mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser auf 60—70° (BAMBERGER, *B.* 16, 1460). $C_2H_4N_4 + H_2S = C_2H_6N_4S$. Beim Erhitzen von Guanylharnstoff mit wässerigem Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen von Thiocarbonylchlorid $CSCl_2$ mit Thioharnstoff auf 100—110°. $2CS(NH_2)_2 + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + H_2S + CSCl_2 = C_2H_6N_4S + CS_2 + 2HCl$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen von (3 Mol.) Thioharnstoff mit (1 Mol.) PCl_5 auf 100° (RATHKE, *B.* 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Geht beim Erhitzen über 100° in das isomere Rhodanwasserstoffguanidin über. $NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCNS$. Die wässerige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaktion (namentlich unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung) quantitativ in H_2S und Dicyandiamid. $C_2H_6N_4S = H_2S + C_2H_4N_4$.

$C_2H_6N_4S.HCl$. Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer. Giebt mit $PtCl_4$ einen amorphen Niederschlag. — Oxalat $(C_2H_6N_4S)_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

Amidodicyansäure (Carbamincyamid) $C_2H_3N_3O = NH_2.CO.NH.CN = CO\langle{}^{NH}_{NH}\rangle C:NH$. *Bildung.* Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser: $C_2H_4N_4 + H_2O = C_2H_3N_3O + NH_3$; durch Stehenlassen einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid: $KCNO + CN.NH_2 = K.C_2H_2N_3O$ (F. HALLWACHS, *A.* 153, 295). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und 2 Thle. Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure das freie Cyanat und fällt mit $AgNO_3$ amidodicyansaures Silber. — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt schon bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässeriger Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) auf 60—70° geht sie in Biuret über (BAUMANN, *A.* 8, 709). $C_2H_3N_3O + H_2O = C_2H_5N_3O_2$. Liefert beim Kochen mit $(NH_4)_2S$ Thiobiuret $C_2H_5N_3SO$.

$Na.C_2H_2N_3O$. — $K.C_2H_2N_3O$. Rinden. — $Ba(C_2H_2N_3O)_2 + 3H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heifsem absolutem Alkohol. — $Cu(C_2H_2N_3O)_2 + 4H_2O$. Grofse, himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver $Cu.C_2HN_3O + 2H_2O$ aus, das sich nicht in Wasser und nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion.) — $Ag.C_2H_2N_3O$. Farbloses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in NH_3. Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

Aethylcarbamincyamid $C_4H_7N_3O = NH(C_2H_5).CO.NH.CN$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Aethylcarbimid (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Das Natriumsalz ist in Alkohol wenig löslich. Säuren fällen daraus das Aethylcarbamincyamid, das beim Erwärmen mit Wasser, unter Abspaltung von Cyanamid, zerfällt. — $Ag.C_4H_6N_3O$.

Thiocarbamincyamid $C_2H_3N_3S = NH_2.CS.NH.CN$. Die Natriumverbindungen der Alkylderivate des Thiocarbamincyamids fallen aus beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Senfölen (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Die Natriumverbindungen krystallisiren und geben mit $CuSO_4$ weifse, flockige Niederschläge. Die alkylirten Thiocarbamincyamide liefern, beim Kochen mit $(NH_4)_2S$, alkylirte Dithiobiurete. WUNDERLICH stellte die folgenden Verbindungen dar: $NH(CH_3).CS.NNa.CN$; — $NH(C_2H_5).CS.NNa.CN$ — liefert mit C_2H_5J den bei 106° schmelzenden Ester $NH(CH_3)CS.N(C_2H_5).CS.NNa.CN$ — liefert mit CH_3J den bei 162° schmelzenden Ester $NH(C_2H_5).CS.N(CH_3).CN$; — $NH(C_3H_5).CS.NNa.CN$ — liefert mit CH_3J den bei 110° schmelzenden Ester $NH(C_3H_5).CS.N(CH_3).CN$.

Melamin (Cyanuramid) $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3 = NH:C\langle{}^{NH.C(NH)}_{NHC(NH)}\rangle NH$ (?). Entsteht nicht aus Melam durch KOH oder H_2SO_4, sondern ist im rohen Melam bereits enthalten (LIEBIG, *A.* 10, 18; 53, 342; vgl. VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). Beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit koncentrirtem Ammoniak auf 160° entsteht Rhodanmelamin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 260° (CLAUS, *B.* 9, 1915). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen in

Dicyandiamid um. Erhitzt man Letzteres stärker, so entwickelt es NH_3 und bildet Melam und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Die alkylirten Cyanamide wandeln sich dagegen vorzugsweise leicht in die dreifachen Kondensationsprodukte (alkylirte Melamine) um (HOFMANN, *B.* 3, 266). Beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit gleich viel Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im offenen Kolben) entsteht Melamin (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 235). Cyanmelamidin (S. 933) zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure in HCN und Melamin (BYK, *J. pr.* [2] 20, 346). $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$. Beim Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 180° (HOFMANM, *B.* 18, 2759). Aus Cyanurchlorid und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 100° (Darstellung von Melamin) (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 498; HOFMANN, *B.* 18, 2765). — *Darstellung.* Man kocht sechs bis sieben Stunden lang 20 g Melam mit 100 g KOH und 1 l Wasser, filtrirt vom unzersetzten Melam ab und verdampft das Filtrat (CLAUS, *A.* 179, 121). — Man erwärmt eine halbe Stunde lang 1 Thl. Melam mit 6 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den Niederschlag kocht man mit Wasser, dann krystallisirt beim Erkalten der abfiltrirten Lösung Melaminsulfat (JÄGER, *B.* 9, 1554). — Monokline Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 292). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Schwer löslich in kockendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem, koncentrirtem Glycerin (DRECHSEL). Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen NH_3 und hinterlässt Mellon. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure in NH_3 und Ammelid. Verwandelt sich bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure erst in Ammelin, dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Aethylbromid wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Aethylbromid (oder Aethyljodid) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol (CLAUS). — Kräftige, einsäurige Base; fällt CuO, ZnO, MnO u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. — $C_3H_6N_6.HCl$ (LIEBIG, *A.* 26, 187). Nadeln. Hält $\frac{1}{2}H_2O$; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* [2] 20, 345). — $(C_3H_6N_6.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man rührt Melamin mit koncentrirter Salzsäure zum Brei an und löst diesen in sehr starker Platinchloridlösung (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293; HOFMANN, *B.* 18, 2760). — Dicke, sechsseitige Prismen (aus heifser, koncentrirter Platinchloridlösung). — $C_3H_6N_6.2HCl.PtCl_4$ (?). Dünne, feine Nadeln (HOFMANN). — $(C_3H_6N_6)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ und $+ 3H_2O$ (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 332). Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130—140°, $\frac{1}{2}H_2O$ (BYK). — $C_3H_6N_6.H_2SO_4$. Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 237). — Oxalat $(C_3H_6N_6)_2.C_2H_2O_4$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin $C_3H_6N_6.CNSH$. Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915). Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Pseudoschwefelcyan mit 45 ccm starkem Ammoniak auf 160° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). — Prismatische Krystalle. Löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat $C_3H_6N_6.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag (LIEBIG). Löslich in kochendem Wasser und in NH_3 (BYK, *J. pr.* [2] 20, 343). Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, koncentrirter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung $C_3H_6N_6.2AgNO_3$ in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289). Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergiefsen mit NH_3, in ein amorphes Pulver $C_3H_4Ag_2N_6$ um (ZIMMERMANN).

Alkylderivate des Melamins. Vom Melamin leiten sich zwei Reihen isomerer Alkylderivate ab. Die eine Reihe — jene der normalen Derivate — entsteht beim Erhitzen von Trithiocyanursäureestern oder von Cyanurchlorid mit Basen. $(CN.SCH_3)_3 + 3NH_2.C_2H_5 = (CN.NH.CH_3)_3 + 3C_2H_5.SH$. Es sind krystallisirte Körper, die sich mit Säuren verbinden und beim Erhitzen mit Salzsäure in Cyanursäure und Basen zerfallen. $(CN.NH.C_2H_5)_3 + 3H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH_2.C_2H_5$. Dass diesen Derivaten nicht etwa die Formel $(NH:C.NC_2H_5)_3$ zukommt, folgt daraus, dass auch sekundäre Basen, in gleicher Weise, auf Cyanurchlorid oder Thiocyanursäureester einwirken. $(CN.Cl)_3 + 3NH(C_2H_5)_2 = [CN.N(C_2H_5)_2]_3 + 3HCl$. Von Salzsäure wird dieses Hexaäthylmelamin in Cyanursäure und Diäthylamin zerlegt. $[CN.N(C_2H_5)_2]_3 + 3H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH(C_2H_5)_2$. Wollte man dem Hexaäthylmelamin die Formel $[N(C_2H_5).C.N(C_2H_5)]_3$ geben, so müsste dasselbe, bei der Spaltung durch Wasser, in Cyanursäure und Aethylamin zerfallen, was nicht der Fall ist. $[N(C_2H_5).CN(C_2H_5)]_3 + 6H_2O = (CN.OH)_3 + 3NH_2.C_2H_5 + 3C_2H_5.OH$.

Die andere Reihe — jene der Isoderivate — entsteht durch Abdampfen der Lösungen von alkylirtem Cyanamid. $3CN.NH(CH_3) = [CN(CH_3).NH]_3$. Auch diese Derivate

krystallisiren, zerfallen aber, beim Behandeln mit Säuren, in NH_3 und Cyanursäureester. $[CN(CH_3).NH]_3 + 3H_2O = (CNO.CH_3)_3 + 3NH_3$.

Dimethylmelamin $C_5H_{10}N_6 = (CN)_3(NH.CH_3)_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Dimethylammelinchlorid und wässerigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *B.* 18, 2768). — Krystallinisch. Löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren.

Trimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 = [CN.NH(CH_3)]_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit wässeriger Methylaminlösung (von 33%) auf 180° (HOFMANN, *B.* 18, 2763). Bei mehrstündigem Erhitzen des Chlorides $(CN)_3(NH.CH_3)_2Cl$ mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist auf 100° (KLASON, *B.* 18 [2], 498; HOFMANN, *B.* 18, 2767). — *Darstellung.* Man leitet Methylamin in eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid und erhitzt das gefällte Chlorcyanurdimethyldiamin mit Methylamin (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293). — Schmelzp.: 115° (KL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Natronlauge weniger als in Wasser. Verändert sich nicht bei 200°. Wird von Salzsäure bei 100° nicht verändert; bei 150° erfolgt Spaltung in Methylamin und Cyanursäure. — $(C_6H_{12}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen. — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Lange Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als das vorher gehende Platinsalz.

Isotrimethylmelamin $C_6H_{12}N_6 + 3H_2O = (CN.CH_3)_3(NH)_3 + 3H_2O$ (?). *Bildung.* Methylcyanamid geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol rasch in Isotrimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264; 18, 2784). — Nadeln. Schmelzp.: 179°. Sublimirt schon wenig oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt alkalisch. Salzsäure erzeugt zunächst Dimethylmelanurensäure und dann NH_3 und Cyanursäure-Trimethylester (Schmelzp.: 177°). — $C_6H_{12}N_6.2HCl.PtCl_4$. Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (H.). Hält $3H_2O$, die bei 100° entweichen (BAUMANN, *B.* 6, 1372). — $C_6H_{12}N_6.2HCl.AuCl_3$. Nadeln (H.).

Hexamethylmelamin $C_9H_{18}N_6 = [CN.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von je 5 g salzsaurem Dimethylamin und Cyanurchlorid (HOFMANN, *B.* 18, 2773). Sowie die Entwickelung von HCl aufhört, löst man das Produkt in siedendem Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Entsteht auch beim Schmelzen von Cyanurchlorid mit salzsaurem Trimethylamin (HOFMANN). $(CN.Cl)_3 + 3N(CH_3)_3 = C_9H_{18}N_6 + 3CH_3Cl$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Wird von HCl bei 200° zerlegt in Dimethylamin und Cyanursäure. Verbindet sich mit Säuren. — $(C_9H_{18}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, dünne Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Triäthylmelamin $C_9H_{18}N_6 = [CN.NH(C_2H_5)]_3$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäure-Trimethylester und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 180—200° oder besser aus Cyanurchlorid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2775; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 294). — Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser. Löslich in Benzol. — $(C_9H_{18}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, lange, feine Nadeln. — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$ (KL.). — $2C_9H_{18}N_6 + AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Triäthylmelamin in verdünntem Alkohol mit $AgNO_3$. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Isotriäthylmelamin $(CN.C_2H_5)_3(NH)_3 + 4H_2O$. *Bildung.* Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässerigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, *B.* 2, 602). — *Darstellung.* Man trägt HgO in die Lösung von Aethylthioharnstoff in absolutem Alkohol ein und verdunstet die filtrirte Lösung (HOFMANN, *B.* 18, 2788). — Krystallisirt aus Wasser mit $4H_2O$ in Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht beim Aufkochen mit Salzsäure in Triäthylammelin $C_3H_2(C_2H_5)_3N_5O$ über und zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, in NH_3 und Cyanurester $(CN)_3(OC_2H_5)_3$ (Schmelzp.: 95°) (HOFMANN, *B.* 3, 266). — $C_9H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{18}N_6.2HCl.2AuCl_3$ (bei 100°). Rhombische Krystalle.

Hexaäthylmelamin $C_{15}H_{30}N_6 = [CN.N(C_2H_5)_2]_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Dimethylamin auf stark abgekühltes Cyanurchlorid (HOFMANN, *B.* 18, 2778). — Flüssig. Löslich in Alkohol und Salzsäure. Wird von Salzsäure, bei 150°, zerlegt in Diäthylamin und Cyanursäure. — $(C_{15}H_{30}N_6.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Derbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{30}N_6.HCl.AuCl_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Isotriisoamylmelamin $C_{18}H_{36}N_6 = (CN.NH.C_5H_{11})_3$. Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, *B.* 3, 264). — $C_{18}H_{36}N_6.2HCl.PtCl_4$.

Triäthylidenmelamin $C_3N_6(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Aus Aldehyd und Cyanamid s. S. 1136.

Formomelamin (?) $C_4H_6N_6O = C_3H_5(CHO)N_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxaläther mit Cyanamid auf 110—120° (MULDER, *B.* 7, 1631). — Schwach gelb gefärbt.

Zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei längerem Kochen mit Wasser. Unlöslich in Wasser.

Melidoessigsäure $C_5H_8N_6O_2 = (CN)_3N_3H_5.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumalkoholat (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 332). $2CN.NH_2 + CN.NHNa + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na = (CN)_3.N_3H_5.CH_2.CO_2Na + NaCl + C_2H_5O.C_2H_5$. — *Darstellung.* Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man gießt die Flüssigkeit vom Niederschlage ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 10 ccm Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volum koncentrirter Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt.

Melidoessigsäure wird aus der salzsauren Lösung, in der Kälte durch NH_3, als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und daraus in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisirend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in NH_3 und Essigsäure. Entwickelt beim Kochen mit Kali Ammoniak. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in koncentrirter Kalilauge. Zieht äußerst rasch Kohlensäure an. — $C_5H_8N_6O_2.HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_5H_8N_6O_2.HNO_3 + H_2O$. Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_5H_8N_6O_2.AgNO_3 + H_2O$. Feine Nädelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $(C_5H_8N_6O_2)_2.H_2SO_4 + 4H_2O$. Große, dicke, prismatische Krystalle.

Cyanmelamidin $C_7H_{15}N_{13}O$ s. S. 933.

Melam $C_6H_9N_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 10, 10). $16NH_4.SCN = 2C_6H_9N_{11} + 5(NH_4)_2S + 4CS_2 + 3H_2S$. — *Darstellung.* Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf 300°, so lange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, *A.* 179, 118). Das Rohprodukt enthält Melamrhodanid und Melem. Man kocht es mit Wasser aus und behandelt es dann mit verdünnter, kalter Kalilauge. Das Ungelöste kocht man mit großen Mengen sehr verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit überschüssigem Kali (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286) — Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Etwas löslich in Säuren. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Löst sich in kochender, mäßig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Ammelin. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure werden NH_3 und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

Melem $C_6H_6N_{10} = NH_2.(CN)_3(NH)_2(CN)_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $NH_4.SCN$ auf 260° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 287). — *Darstellung.* Man digerirt das rohe Melam (s. d.) (1 Thl.) mit 4 Thln. KOH und 80 Thln. H_2O 24 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei Melem fast unangegriffen bleibt, Melam aber in Ammelin übergeht (KLASON). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und Ammelid.

Ammelin (vgl. Diamidocyanursäure) $C_3H_5N_5O = (CN)_3(NH_2)_2.OH$ oder $NH:C\langle{NH.CO \atop NH.C(NH)}\rangle NH$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Melam mit koncentrirter Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 10, 24; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286). $C_6H_9N_{11} + 2H_2O = 2C_3H_5N_5O + NH_3$. Beim Kochen von Chlorcyanurdiamid mit Alkalien; beim Behandeln von Thioammelin mit $KMnO_4$; beim Kochen von Diamidocyanurester oder von Diamidothiocyanurester mit HCl (KLASON). — Mikroskopische, baumförmig verwachsene Nadeln. Löst sich in warmer Sodalösung, fällt aber, beim Abkühlen, fast völlig wieder aus (Unterschied und Trennung von Melanurensäure). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löslich in NH_3. Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. Zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Mellon. Spaltet sich beim Lösen in warmem Vitriolöl in NH_3 und Melanurensäure. Geht bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in NH_3 und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, *A.* 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Ab-

scheidung von Ammelin. — $C_3H_5N_5O.HCl$. Kleine Prismen; sehr schwer löslich in Wasser (KL.). — $C_3H_5N_5O.HNO_3$. Lange, quadratische Säulen (L.). Nadeln (BYK, *J. pr.* [2] 20, 347). — $C_3H_5N_5O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in koncentrirtem Ammoniak giebt mit $AgNO_3$ einen pulverigen Niederschlag $Ag.C_3H_4N_5O$ (LAURENT, GERHARDT, *Berz. Jahresb.* 27, 72). Der pulverige Niederschlag hat die Formel $C_3H_5N_5O.Ag.OH$. Leicht löslich in Ammoniak (BYK).

Dimethylammelin $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH.CH_3)_2.OH$ (vgl. Dimethylamidocyanursäure). *Bildung.* Beim Abdampfen von Dimethylammelinchlorid mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 200° (HOFMANN, *B.* 18, 2770). Man fällt die Lösung mit NH_3. — Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verkohlt oberhalb 250°, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Natron. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $(C_5H_9N_5O.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Lange, schwer lösliche Nadeln.

Aethylammelin (Diamidocyanursäureäthylester) $C_5H_9N_5O = C_3H_4N_5O(C_2H_5)$. *Bildung.* Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von NH_3 auf Cyanätholin (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275). — Krystalle. Schmelzp.: 190—200°. In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit $AgNO_3$ eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Diäthylammelin $C_7H_{13}N_5O = C_3H_3N_5O(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und Aethylamin und Behandeln des Produktes mit HCl (HOFMANN, *B.* 18, 2776). — $(C_7H_{13}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$.

Triäthylammelin $C_9H_{17}N_5O = C_3H_2N_5O(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Triäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 2, 604). — Syrup. — $(C_9H_{17}N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Diamidocyanursäure $C_3H_5N_5O = (CN)_3(NH_2)_2.OH$. *Bildung.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit wässerigem Ammoniak auf 120° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 86). $(CCl_3.CN)_3 + 2NH_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + 3CHCl_3$. Versetzt man die Lösung von Diamidoperchlormethylkyanidin (aus polymerem Trichloracetonitril und NH_3 bereitet) in HCl mit NH_3, so entsteht ebenfalls Diamidocyanursäure (WEDDIGE). $(CN)_3(NH_2)_2.CCl_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + CHCl_3$. — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Löst sich in Natronlauge und in Säuren. — $(C_3H_5N_5O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe Prismen.

Verhält sich ganz wie Ammelin und unterscheidet sich von diesem nur durch seine krystallinische Struktur.

Dimethylamidocyanursäure $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH.CH_3)_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit wässerigem Methylamin auf 120° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 89). $(CN.CCl_3)_3 + 2NH_2.CH_3 + H_2O = C_5H_9N_5O + 3CHCl_3$.

Identisch mit Dimethylammelin (?) (s. o.).

Chlorid (Chlorocyanamid, Chlorcyanurdiamid) $C_3H_4ClN_5 = (CN)_3(NH_2)_2Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, *A.* 10, 43; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 90; 20, 98). $C_3N_3Cl_3 + 4NH_3 = C_3H_4ClN_5 + 2NH_4Cl$. — Pulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in HCl, NH_4Cl und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in HCl und Ammelin zerfallend. $C_3H_4ClN_5 + H_2O = HCl + C_3H_5N_5O$. Wird von NH_3, bei 100°, in Melamin umgewandelt. Mit KHS entsteht Thioammelin.

Chlorid $C_5H_8N_5Cl = (CN)_3(NH.CH_3)_2Cl$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Cyanurchlorid mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist (HOFMANN, *B.* 18, 2766; vgl. CLAËSSON, *B.* 18 [2] 498). — Nadeln, Schmilzt bei 241° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löst sich nicht ganz unzersetzt in siedendem Eisessig. Liefert mit Ammoniak Dimethylmelamin und mit Methylamin bei 100° Trimethylmelamin. Zerfällt beim Abdampfen mit HCl oder beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in HCl und Dimethylammelin. Mit Natriummethylat entsteht Dimethylammelin-Methyläther.

Chlorid $C_5H_7ClN_4O = (CN)_3(NH.CH_3)(OCH_3).Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Chlorid $C_5H_8N_5Cl$, aus Cyanurchlorid und Methylamin, gelöst in Holzgeist (HOFMANN, *B.* 18, 2771). $(CNCl)_3 + NH_2.CH_3 + CH_3.OH = C_5H_7ClN_4O + 2HCl$. Man verdampft das Filtrat vom Chlorid $C_5H_8N_5Cl$, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus heifsem Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 155°. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren. Zersetzt sich beim Aufkochen mit Salzsäure.

Thioammelin (Diamidothiocyanursäure) $C_3H_5N_5S = (CN)_3(NH_2)_2.SH$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erhitzen von je 6—7 g Pseudoschwefelcyan mit 40 ccm koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 100° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 217). $C_3N_3HS_3 + 4NH_3 = C_3H_5N_5S + (NH_4)_2S_2$. Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, bis alles Schwefelammonium verjagt ist, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Der ausgeschiedene Körper

wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Entsteht auch beim Verdampfen von Dicyandiamid mit Rhodanammonium und HCl (RATHKE, *B.* 18, 3106). $C_2H_4N_4 + CNSH = C_3H_5N_5S$. Beim Behandeln von Chlorcyanurdiamid mit einer koncentrirten Lösung von KHS (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 296). Man löst das Produkt in NH_3 und fällt mit Essigsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 145 Thln. kochenden Wassers (P.); in 310 Thln. siedenden Wassers (KLASON). Leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Zerfällt beim Erhitzen mit festem Aetzkali in NH_3, Kaliumcyanat und Rhodankalium. Beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 200° entstehen Melamin und Schwefelammonium. $C_3H_5N_5S + 3NH_3 = C_3H_6N_6 + (NH_4)_2S$. Koncentrirte Salpetersäure und $KMnO_4$ erzeugen, schon in der Kälte, Ammelin $C_3H_5N_5O$; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem Kochen. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—160° treten H_2S, NH_3 und Cyanursäure auf. $C_3H_5N_5S + 3H_2O + 2HCl = C_3N_3H_3O_3 + 2NH_4Cl + H_2S$.

Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer Thioammelinlösung einen flockigen Niederschlag $C_3H_4N_5S.Ag$. Bei überschüssiger Silberlösung entsteht ein pulveriger Niederschlag $C_3H_3N_5S.Ag_2$ (P.). — $C_3H_5N_5S.HCl$. Feine Prismen. Ziemlich schwer löslich (KL.). — Das Sulfat krystallisirt in schwer löslichen Prismen.

Methylester $C_4H_7N_5S = C_3H_4N_5.SCH_3$. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf 160° (HOFMANN, *B.* 18, 2757). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser aus, wobei Dithiomelanurensäuredimethylester ungelöst bleibt. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich Thioammelinmethylester aus, den man aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 268°. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, leicht in Salzsäure. Wird bei längerem Kochen mit Salzsäure zerlegt in $CH_3.SH$, NH_3 und Cyanursäure. — $(C_4H_7N_5S.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethylester $C_5H_9N_5S = C_3H_4N_5S.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe Dithiomelanurensäure-Diäthylester (S. 1145) (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 299). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 165°. Verbindet sich mit Säuren, wird aber durch Säuren leicht in $C_2H_5.SH$ und Ammelin zerlegt.

Isoamylester $C_8H_{15}N_5S = C_3H_4N_5S.C_5H_{11}$. Krystalle. Schmelzp.: 178° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300).

Thiodimethylammelinmethylester $C_6H_{11}N_5S = [N(CH_3)]_2C_3H_2N_3.SCH_3$. *Bildung.* Siehe Dithiomethylmelanurensäure-Dimethylester S. 1145 (HOFMANN, *B.* 18, 2762). Das saure Filtrat von der Darstellung des Dithiomethylmelanurenesters wird mit NH_3 neutralisirt und abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in Salzsäure von $^1/_2$ % gelöst. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Wird von Salzsäure bei 200° zerlegt in $CH_3.SH$, Methylamin und Cyanursäure. — Die Salze sind meist sehr löslich.

Thiodiäthylammelinmethylester $C_8H_{15}N_5S = (CN)_3(NH.C_2H_5)_2.SCH_3$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäure-Trimethylester und alkoholischem Aethylamin bei 140° (HOFMANN, *B.* 18, 2775). Man verdunstet das Produkt, kocht den Rückstand mit viel Wasser aus und löst das Ungelöste in $^1/_2$ procentiger Salzsäure. Die Lösung wird mit NH_3 neutralisirt und eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. — Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Verbindet sich mit Säuren.

Melanurensäure (vgl. Ammelid) $C_3H_4N_4O_2 = (CN)_3(NH_2)(OH)_2 = NH : C\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Melam oder Ammelin mit koncentrirter Schwefelsäure (LIEBIG, *A.* 10, 30; GABRIEL, *B.* 8, 1166; JÄGER, *B.* 9, 1556). Beim Kochen von Melem mit Kalilauge oder Erwärmen desselben mit Vitriolöl auf 150°; beim Behandeln von Thioammelid mit $KMnO_4$ (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 297). Bei gelindem Erhitzen der Ester der Amidocyanursäure oder Amidothiocyanursäure (KL.). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 371; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 93; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf NH_3 (BOUCHARDAT, *A.* 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf 100° (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 250). Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat auf 120—130° (BAMBERGER, *B.* 16, 1078, 1703). $C_2H_4N_4 + CO_2 + NH_3 = C_3H_3N_4O_2.NH_4$. Entsteht auch, aber in kleinerer Menge, beim Erhitzen von Dicyandiamid mit 12 Thln. Wasser auf 160—170° (BAMBERGER). $3C_2H_4N_4 + 4H_2O = 2NH_3 + 2C_3H_3N_4O_2.NH_4$. — *Darstellung.* Man übergiefst 109 g rohes Melam allmählich mit 300 g Vitriolöl und erwärmt die klar gewordene Lösung fünf Minuten lang auf etwa 190°, bis wieder starke Gasentwickelung eintritt. Dann lässt man erkalten und giefst das Gemisch vorsichtig in

1 l Wasser. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle von Melanurensäuresulfat saugt man ab und löst sie, nach dem Waschen, in kochendem Ammoniak. Beim Erkalten erhält man melanurensaures Ammoniak, das bei 100° alles NH_3 verliert (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 163). — Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwickelung von Cyansäure. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; sehr wenig löslich in siedendem Wasser und daraus, beim Erkalten, sich in mikroskopischen Prismen abscheidend. Leicht löslich in koncentrirten Mineralsäuren und in Alkalien und aus diesen durch Säuren fällbar. Der Niederschlag löst sich in der überschüssigen (Mineral-)Säure, nicht aber in Essigsäure. Leicht löslich in NH_3; löslich in warmer Sodalösung. Wird von Chlor, Brom, HJ, Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit $KMnO_4$ entsteht, in saurer Lösung, Cyanursäure. Zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und Cyanursäure. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 170° in CO_2 und NH_3. Mit PCl_5 entsteht Cyanurchlorid (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 32, 128). Geht beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über (DRECHSEL). Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER). Verbindet sich mit Basen (zweibasische Säure).

Salze: STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 165. — $NH_4.C_6H_7N_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallkörner, erhalten durch Auflösen von Melanurensäure in verdünntem NH_3 oder durch längeres Stehen des Diammoniumsalzes in der Mutterlauge. Scheidet sich auch wasserfrei in mikroskopischen Blättchen des rhombischen Systems aus. — $(NH_4)_2.C_6H_6N_8O_4 + 5H_2O$. Feine Nadeln des monoklinen Systems. Verliert an der Luft Wasser und NH_3. — $Na.C_6H_7N_8O_4 + 5H_2O$. Wird durch Einleiten von CO_2 in die Lösung des Dinatriumsalzes erhalten. — Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in glänzenden Blättchen. — $Na_2.C_6H_6N_8O_4 + 6H_2O$. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $K.C_6H_7N_8O_4$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt. — $K_2.C_6H_6N_8O_4$. Kugelige Aggregate von rhombischen Pyramiden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_6H_6N_8O_4 + 8(?)H_2O$. Prismen oder Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Wird durch Versetzen einer heifsen, ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ in seideglänzenden Prismen erhalten (BAMBERGER). Hält $2^1/_2 H_2O$ (STRIEGLER). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $C_3H_3N_4O_2.Pb.C_2H_3O_2$ (über H_2SO_4). Krystallpulver erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker (B.). — $Ni.C_6H_6N_8O_4 + 2H_2O$ (bei 100°). Hellgrünes Pulver. — $Co.C_6H_6N_8O_4$ (bei 100°). Ultramarinblaues Pulver. — $Cu.C_6H_6N_8O_4$. Hellgrünes Pulver. — $Ag.C_6H_7N_8O_4 + 1^1/_2 H_2O$. Krusten. — $Ag.C_3H_3N_4O_2 + AgNO_3$ (?). Flockiger Niederschlag erhalten durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung (BAMBERGER). — $Ag.C_3H_3N_4O_2$. *Bildung.* Wird durch Fällen einer Lösung von Melanurensäure in konc. NH_3 mit $AgNO_3$ erhalten (LAURENT, GERHARDT). Wird beim Erhitzen krystallinisch; hält $1H_2O$ (STRIEGLER). — Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch $AgNO_3$ ein Salz $Ag_2.C_3H_2N_4O_2$ (?) gefällt (LIEBIG, *A.* 95, 266).

$C_3H_4N_4O_2.HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_3H_4N_4O_2.HNO_3$. Glänzende Schuppen. — $(C_3H_4N_4O_2)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystalle (STR.).

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG, *A.* 10, 30; KNAPP, *A.* 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weifses Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in NH_3 (Melanurensäure löst sich leicht in NH_3. LIEBIG, *A.* 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in NH_3 und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit HCl oder H_2SO_4 keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure). — Mit $AgNO_3$ erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$. Durch NH_3 wird daraus ein Niederschlag $Ag_2.C_6H_7N_9O_3$ gefällt, der sich leicht in NH_3 und in HNO_3 löst.

Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge zunächst in Cyamelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyamelursauren Kalium, durch Salmiak, ausgefällt werden kann (HENNEBERG, *A.* 73, 246; LIEBIG, *A.* 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und NH_3. — $C_6H_9N_9O_3 + H_2O = 2C_3H_4N_4O_2 + NH_3$. Dieses Ammelid spaltet sich schliefslich in NH_3 und Cyanursäure. Mit $AgNO_3$ giebt es die Verbindung $C_6H_9N_9O_3.2AgNO_3$.

Ammelid $C_6H_9N_9O_3$ ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1. Beim Erhitzen von Isuretin CH_4N_2O über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2. Beim Uebergiefsen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von 65% (BAUMANN, *B.* 6, 1373). $6CN.NH_2 + 3H_2O + 3H_2SO_4 = C_6H_9N_9O_3 + 3(NH_4)HSO_4$. Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyandiamid.

3. Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodcyan auf 140—150° erhielt POENSGEN (*A.* 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff $C_2H_3N_3O$ erklärte. HALLWACHS (*A.* 153, 294) und besonders SCHMIDT (*J. pr.* [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist. $3(C_2H_3N_3O) = C_6H_9N_9O_3$. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff" in Cyanursäure übergeführt.

Ammelid ist unreine Melanurensäure (?).

Amidocyanursäuredimethylester (Melanurensäureester?) $C_5H_8N_4O_3 = (CH_3O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuretrimethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von NH_3 auf diesen (OLSHAUSEN, HOFMANN, *B.* 3, 273). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212°. Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich als Cyanursäuretrimethylester. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak wird Holzgeist abgeschieden. — $C_5H_8N_4O_2.AgNO_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethylmelanurensäure $C_6H_{10}N_4O_2 = (CN.CH_3)_3(NH)O_2$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Isotrimethylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2786). — Flüssig. Löslich in Wasser. — $C_6H_{10}N_4O_2.HCl$. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nadeln gefällt. — $C_6H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$. Schwer lösliche Nadeln.

Amidocyanursäurediäthylester $C_7H_{12}N_4O_2 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3(NH_2)$. *Bildung.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von CNCl auf Natriumäthylat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf 100° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 274). — Prismen. Schmelzp.: 97°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ krystallisirt unzersetzt aus Wasser in Nadeln. — $2C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$. Nadeln. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in die Verbindung $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ über.

Triäthylmelanurensäure $C_9H_{16}N_4O_2 = (CN.C_2H_5)_3(NH).O_2$. *Bildung.* Beim Aufkochen von Isotriäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2789). — $(C_9H_{16}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Dithiomelanurensäure (Amidodithiocyanursäure) $C_3H_4N_4S_2 = NH_2(CN)_3(HS)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, *A.* 59, 339). $2C_3HN_3S_3 + 2H_2O = C_3H_4N_4S_2 + CO_2 + 2CNSH + S_2$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit wässerigem Ammoniak auf 100°, neben Thioammelin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 222). — *Darstellung.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem Ammoniumsulfhydrat, so lange noch H_2S entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und koncentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, dann kleine Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ in das Baryumsalz über und zerlegt dieses durch Essigsäure (PONOMAREW). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 367 Thln. kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammoniumlösung. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. Geht beim Erhitzen mit Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) in Cyanursäure über. $NH_2(CN)_3(HS)_2 + 3H_2O = C_3H_3N_3O_3 + NH_3 + 2H_2S$. Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefelnatrium gebildet. Geht bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr in Melamin $C_3H_6N_6$ über. Entwickelt bei 140—150° Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen Mellon. $Na.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln (JAMIESON). — $K.C_3H_3N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Prismen; äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält $2H_2O$ (PONOMAREW). — $Mg(C_3H_3N_4S_2)_2 + 6H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (P.). Trikline Krystalle (J.). — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Tetragonale Tafeln (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln (J.). Hält $6H_2O$; monokline Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, unlösliche Niederschläge.

Dimethylester $C_5H_8N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erwärmen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit starkem alkoholischem Ammoniak auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2756). Die gebildeten Krystalle werden abfiltrirt, pulverisirt mit H_2O ausgekocht und in HCl gelöst. Man fällt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 200°.

Nicht ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in Salzsäure. Zerfällt bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure in $CH_3.SH$, NH_3 und Cyanursäure. — $C_7H_8N_4S_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig.

Diäthylester $C_7H_{12}N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäure-Triäthylester und alkoholischem NH_3 bei 180° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 298). Man verdunstet den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Diamidothiocyanursäureäthylester ungelöst bleibt. Man verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit alkoholischem NH_3, das unverändertes Trithiocyanurat entfernt. — Trimetrische Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 299). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2, schwer in alkoholischem Ammoniak. Wird durch Säuren sehr leicht in Ammelid übergeführt. Verbindet sich mit Säuren.

Diisoamylester. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 82° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300).

Dithiomethylmelanurensäure-Dimethylester $C_6H_{10}N_4S_2 = (CN)_3(NH.CH_3)(SCH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiodimethylammelinmethylester, beim Erhitzen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit wässeriger Methylaminlösung (von 33%) auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2761). Man verdampft das gebildete Methylmerkaptan, löst den Rückstand in wenig koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Nadeln oder Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällt. Wird von Salzsäure, schon bei 100°, in $CH_3.SH$, Methylamin und Cyanursäure zerlegt. — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist äufserst löslich.

Dithioäthylmelanurensäure-Dimethylester $C_7H_{12}N_4S_2 = (CN)_3(NH.C_2H_5)(SCH_3)_2$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit einer alkoholischen Aethylaminlösung auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2774). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in wenig koncentrirter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $(C_7H_{12}N_4S_2.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Dithioisoamylmelanurensäure-Dimethylester $C_{10}H_{18}N_4S_2 = (CN)_3(NH.C_5H_{11}).(SCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Trithiocyanursäure-Trimethylester und alkoholischem Isoamylamin bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 2778). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Salzsäure; diese Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

Thioprussiamsäuren. *Bildung.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium über die Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, *A.* 179, 148). Hierbei entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle drei Thioprussiamsäuren entwickeln bei 300—400° NH_3, CS_2, Schwefel und hinterlassen Melam. Kalte koncentrirte Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfallen sie in NH_3, H_2S und Cyanursäure.

a. **Dithiodiprussiamsäure** $C_6H_7N_9S_2 = (NH_2)_2(CN)_3.NH(CN)_3(HS)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Rhodanammonium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwicklung erfolgt und sich ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen nur noch kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergiefst mit dem 2—3fachen Volum kalten Wassers. Die Hauptmasse (Rhodanammonium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht man mit viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässerigem Alkohol gewaschen (um NH_4SCN zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. Das Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen.

Gelblichweifses Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heifsem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge (mit $AgNO_3$ — gelblichweifser Niederschlag; mit $CuSO_4$ — schmutziggrüner Niederschlag).

b. **Monothiodiprussiamsäure** $C_6H_8N_{10}S = (NH_2)_2(CN)_3.NH(CN)_3(NH_2).HS$. *Darstellung.* Man schmilzt Rhodanammonium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwicklung der Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürmisch von statten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser und kocht den Rückstand wiederholt mit heifsem Wasser aus. Aus den heifs bereiteten Auszügen scheidet sich, beim Koncentriren, zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande, durch kaltes Wasser, Rhodanammonium und behandelt ihn dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsaure Ammoniak in Lösung.

Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gallertartige oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweifses Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Die wässerige

Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (wie Rhodanwasserstoff). Eine koncentrirte heifsgesättigte Lösung der Säure giebt mit Bleizucker eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser, beim Kochen, leicht löst. (Unterschied von Rhodanwasserstoff.)

c. **Dithiotriprussiamsaures Ammoniak** $C_9H_{13}N_{15}S_2 = (NH_2)_2(CN)_3NH(CN)_3(NH_2)NH.(CN)_3(SH).SNH_4$. *Bildung.* Siehe Monothiodiprussiamsäure. — Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in koncentrirter Lösung, einen in heifsem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilauge, schon in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

Mellon $C_6H_3N_9 = [(CN)_2.NH]_3$. *Bildung.* Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodanammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorocyanamid, Cyanamid (LIEBIG, *A.* 10, 4; 50, 342; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 85; VÖLCKEL, *P.* 61, 375). In den meisten (oder allen?) der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in NH_3 und Mellon. $C_6H_9N_{11} = C_6H_3N_9 + 2NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Chlorocyanamid, so lange noch HCl und NH_4Cl entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein NH_3 mehr entweicht. — Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in NH_3 und Mellonkalium. Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Cyanilsäure $C_3H_3N_3O_3$ und NH_3.

Mellonwasserstoff (Cyamellon) $C_9H_3N_{13} = (NH)_3(CN)_9N$. *Bildung.* Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge: $3C_6H_3N_9 + 6KHO = 2C_9K_3N_{13} + NH_3 + 6H_2O$. Beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam, Mellon, $SbCl_3$ (LIEBIG). $13KSCN = K_3.C_9N_{13} + 5K_2S + 4CS_2$. Reines Mellon giebt mit Kalilauge kein Mellonkalium; dieses entsteht aus Mellon nur in Gegenwart von Cyan (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 289). — *Darstellung.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle. KCNS und giefst allmählich 3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür $SbCl_3$ ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpen einer Schale erstickt. Die erhaltene, rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie unter Umrühren so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis die Gasentwickelung aufhört, und schmelzt den Rückstand mit Potasche. Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Koncentriren, selbst im Vakuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, *A.* 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und NH_3; dann spaltet sich das Ammelid in NH_3 und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in NH_4Cl, KCl und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, *A.* 95, 273).

$KH_2.C_9N_{13}$. Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingiefsen einer mäfsig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. — $K_2H.C_9N_{13} + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum koncentrirter Essigsäure. — Schiefrhombische Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in neutrales und Monokaliumsalz. — $Ca_3(C_9N_{13})_2 + 4H_2O$ (LIEBIG, *A.* 50, 362). — $K_3.C_9N_{13} + 5H_2O$. Sehr feine, seideglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,67 Thle. trockenes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. — $Ba_3(C_9N_{13})_2 + 6H_2O$. Dicker Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (*A.* 50, 362). — Das Quecksilbersalz bildet einen feinkörnigen Niederschlag, der sich leicht in verdünnter Blausäure löst. — $Cu_3(C_9N_{13})_2 + 5H_2O$. Grüner Niederschlag (*A.* 50, 363). — $Ag_3.C_9N_{13}$. Weifser Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

Cyamelursäure $C_6H_3N_7O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O = NH.(CN)_3.O.(CN)_3(OH)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Mellonkalium zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in cyamelursaures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, *A.* 73, 235). $2K_3.C_9N_{13} + 3KHO + 6H_2O =$

$3K_3.C_6N_7O_3 + 5NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt Melam, so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heifser, koncentrirter Kalilauge (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weifses Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser von 17°. Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert beim Erhitzen Cyansäure, Cyanursäure und hinterlässt Mellon. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate.

$K_3.C_6N_7O_3 + 3H_2O$ (LIEBIG, *A.* 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18°, in 1—2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. — $KH_2.C_6N_7O_3 + 2H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. — $Ba_3(C_6N_7O_3)_2 + H_2O$ (bei 120°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_3.C_6N_7O_3$. Käsiger, amorpher Niederschlag.

2. Acetonitril (Methylcyanid) $C_2H_3N = CH_3.CN$. *Vorkommen.* Im rohen Steinkohlentheer-Benzol (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — *Bildung.* Beim Behandeln von Ammoniumacetat mit P_2O_5 (DUMAS, *A.* 64, 332) oder von Acetamid mit P_2O_5 und bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit KCN (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 333; FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 297). Kyanessigsäure zerfällt bei 165° in CO_2 und Acetonitril (HOFF, *B.* 7, 1382). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 5 Mol. Acetamid und 1 Mol. P_2S_5, wäscht das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit PbO (HENRY, *A.* 152, 149). Beim Behandeln von Acetamid mit PCl_5 entsteht ein Gemenge von Acetonitril und PCl_3 (WALLACH, *A.* 184, 21). Man kocht einige Tage lang am Kühler Acetamid mit Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). Acetonitril kann mit Vortheil aus Rohbenzol gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandeln mit viel $CaCl_2$ und schliefsliche Rektifikation über P_2O_5 befreit (VINCENT, DELACHANAL). — Flüssig. Siedep.: 81,6°; spec. Gew. = 0,8052 bei 0°; = 0,7891 bei 15° (V., D.). Siedep.: 81,2—81,4° bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7157 bei 81,2°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 312,140 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unters.* 4, 128). Brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Molekularbrechungsvermögen = 18,0 (ber. = 18,9) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Mit Wasser mischbar; wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 200° entsteht Diacetamid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. Verbindet sich leicht mit trocknem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit HCl (GAUTIER, *A.* 142, 291). Liefert mit Natrium Kyanmethin und NaCN. — Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Weingeist: VINCENT, DELACHANAL. Das Gemenge aus 80 % Holzgeist und 20 % Acetonitril hat den niedrigsten Siedepunkt (63,7°), ebenso jenes aus 56 % Weingeist und 44 % Acetonitril (Siedep.: 72,6°).

Verbindungen: HENKE, *A.* 106, 281. — $C_2H_3N.2HBr$. Krystalle. Schmelzp.: 47—50°. Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). — $C_2H_3N.2Hg(CN)_2$. Wenig beständige Blättchen (HESSE, *A.* 110, 202). — $2C_2H_3N.TiCl_4$. Sublimirbare Krystalle. — $2C_2H_3N.SnCl_4$. Krystallinisch. — $C_2H_3N.SbCl_5$. Sublimirbare Krystalle. — $C_2H_3N.AuCl_3$. — Acetonitril verbindet sich bei 100° mit Brom zu $C_2H_3N_2.Br_2 = CH_2Br.CN.HBr$. Die Verbindung krystallisirt in Säulen, sublimirt bei 65°. Zersetzt sich an feuchter Luft in HBr, NH_3, Essigsäure und Dibromdiacetamid $NH(C_2H_2BrO)_2$ (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

Kyanmethin $C_6H_9N_3$. *Bildung.* Aus Acetonitril und Natrium (BAYER, *B.* 2, 319; 4, 176), neben Sumpfgas (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 365). — *Darstellung.* Man erhitzt 6 Thle. Methylcyanid mit 1 Thl. Natrium unter dem Druck einer 10 cm hohen Quecksilbersäule, destillirt das überschüssige Methylcyanid ab, löst den Rückstand in Wasser und dampft die Lösung ein. Das ausgeschiedene Kyanmethin wird aus Alkohol umkrystallisirt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 27, 153). — Monokline Krystalle. Schmilzt bei 180 bis 181° und sublimirt in Nadeln. 1 Thl. Kyanmethin löst sich bei 18° in 0,64 Thln. Wasser und in 5,25 Thln. Alkohol (M.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Kyanmethin entsteht das Salz $C_6H_8N_2O.HNO_3$. Dieselbe Base entsteht beim Erhitzen von Kyanmethin mit konc. HCl auf 180°. Brom wirkt in der Kälte bromirend, bei 110—130° erfolgt totale Zersetzung in CO_2, NH_3 und Essigsäure. Kyanmethin wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° zum Theil in NH_3 und Essigsäure. Verbindet sich direkt mit Phenylcarbimid $C_6H_5.N.CO$ (s. d.). — $C_6H_9N_3.HCl$. Nadeln. Löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Sublimirt bei 200—250°, ohne zu schmelzen. — $(C_6H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in Aether-Alkohol. — $C_6H_9N_3.HJ$. Blätter. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das salzsaure Salz. — $C_6H_9N_3.J_2$. Rothe, vierseitige, in Wasser unlösliche Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_6H_9N_3.HJ.J_2$. Violette Krystalle, die durch

Wasser zersetzt werden. — $C_6H_9N_3.HJ.J_4$. Dunkelblaue, sehr unbeständige Prismen. — $C_6H_9N_3.HNO_3$. Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_9N_3.AgNO_3$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Rhomboëdern (M.). — $(C_6H_9N_3)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt sehr schwer. — $C_6H_9N_3.2H_2SO_4$. Sehr zerfliefsliche Krystalle. — $2C_6H_9N_3.C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Chlorkyanmethin $C_6H_8ClN_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Lösung von Kyanmethin (BAYER, *B.* 4, 176). — Vierseitige Nadeln. Schmelzp.: 165° (B.). Sublimirt unzersetzt. In heifsem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam wieder in Kyanmethin übergeführt. Liefert beim Behandeln mit wässerigem Chlor HCl, NH_3, Essigsäure und Chloressigsäure. Einsäurige, sehr beständige Base. — $C_6H_8ClN_3.HCl + H_2O$. — $(C_6H_9N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Morgenrothe Pyramiden (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in Aether, Alkohol.

Dichlorid $C_6H_8ClN_3.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Kyanmethin (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 369). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Sublimirt, unter Bräunung, und ohne zu schmelzen, bei 200°. Liefert mit NH_3 Chlorkyanmethin; geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in salzsaures Chlorkyanmethin über. Beim Einleiten von N_2O_3 in die eisessigsaure Lösung des Dichlorids entsteht das Salz $C_6H_7ClN_2O.HNO_3$.

Bromkyanmethin $C_6H_8BrN_3 + 3H_2O$. Vierseitige Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (BAYER, *B.* 4, 178). Schwer löslich in Wasser.

Base $C_6H_8N_2O = C_6H_7N_2.OH$. *Bildung.* Das salpetersaure Salz entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Kyanmethinlösung (E. MEYER, *J. pr.* [2] 27, 154). — *Darstellung.* Man erhitzt Kyanmethin mit konc. HCl auf 180°, verdunstet die Lösung, neutralisirt den Rückstand mit Soda, dampft ab und zieht mit Benzol aus (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 132). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert mit PCl_5 eine kleine Menge einer **Base** $C_6H_7ClN_2$ (?) (WOLLNER). Beim Erhitzen mit Methyljodid entsteht wesentlich $N(CH_3)_4J$. — $C_6H_7N_2O.Ag$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag, erhalten durch Fällen der Base $C_6H_8N_2O$ mit $AgNO_3$ und NH_3. — $C_6H_8N_2O.HNO_3$. Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Chlorderivat $C_6H_7ClN_2O$. *Bildung.* Das Nitrat dieser Base entsteht beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine Eisessiglösung von Chlorkyanmethindichlorid $C_6H_8ClN_3.Cl_2$ (P. KELLER, *J. pr.* [2] 31, 371). Man erwärmt die Lösung, bis sie fast farblos geworden ist, und lässt sie dann einige Wochen über KHO stehen. — Das Nitrat $C_6H_7ClN_2O.HNO_3$ bildet Krystalle, die bei 153° unter Bräunung schmelzen und sich in feuchter Luft sofort zersetzen.

Bromderivat $C_6H_7BrN_2O$. *Bildung.* Das Nitrat dieser Base entsteht beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung von (6½ g) Bromkyanmethin in (20 g) Eisessig (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 367). — $Ag.C_6H_6BrN_2O$. Krystalle, erhalten durch Versetzen des Nitrates mit $AgNO_3$ und NH_3. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren. — $C_6H_7BrN_2O.HNO_3 + xH_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 158° unter Zersetzung.

Substitutionsprodukte des Acetonitrils. **Chloracetonitril** $C_2H_2ClN = CH_2Cl.CN$. *Bildung.* Aus Chloracetamid und P_2O_5 (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732) — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 123—124°; spec. Gew. = 1,204 bei 11,2°. Siedet nicht unzersetzt bei 126—127°; spec. Gew. = 1,193 bei 20° (ENGLER, *B.* 6, 1003).

Dichloracetonitril $C_2HCl_2N = CHCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 112—113°; spec. Gew. = 1,374 bei 11,4° (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732).

Absorbirt trocknes Salzsäuregas unter Bildung eines sehr unbeständigen, in Nadeln krystallisirenden Additionsproduktes (WEDDIGE, M. KÖRNER, *J. pr.* [2] 31, 176). Wird dasselbe, im Rohr, auf 130—140° erhitzt, so zerfällt es in HCl und ein polymeres Dichloracetonitril, das aus Alkohol in diamantglänzenden Prismen krystallisirt, bei 69—70° schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber schwer in Wasser löst.

Trichloracetonitril $C_2Cl_3N = CCl_3.CN$. *Bildung.* Aus Trichloracetamid und P_2O_5 (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732). Durch Chloriren von Acetonitril in Gegenwart von Jod (BECKURTS, *B.* 9, 1594). — Flüssig; Siedep.: 83—84°; spec. Gew. = 1,439 bei 12,2° (BISSCH.). Liefert mit Natriumalkoholaten, z. B. mit $C_2H_5O.Na$, zunächst das Nitril einer zweifach gechlorten Glykolsäure $C_2H_5O.CCl_2.CN$. Aus diesem entstehen dann, durch weitere Behandlung mit $C_2H_5O.Na$, unter Druck, die Nitrile $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$, resp. $(C_2H_5O)_3.C.CN$.

Polymeres Nitril (Perchlortrimethylkyanidin) $(CCl_3.CN)_3$. *Bildung.* Beim

Erhitzen von 1 Thl. des polymeren Cyanameisensäureesters $(CN.CO_2.C_2H_5)_x$ mit 2 Thln. PCl_5 (1 Mol. auf 1 Mol. $C_4H_5NO_2$) entsteht zunächst ein Cyanameisensäurechlorid. Wird das Rohprodukt mit dem gleichen Gewicht PCl_5, im Rohr, zwölf Stunden lang auf 150 bis 155° erhitzt, so resultirt das Nitril $(CCl_3.CN)_3$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 77). Man destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab und trägt den Rückstand allmählich in kaltes Wasser ein. Das gefällte Nitril wird auf Gypsplatten abgesaugt, mit rauchender Salpetersäure einige Minuten lang erwärmt, dann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch bei langem Stehen von, mit trocknem Salzsäuregas gesättigtem, Trichloracetonitril an der Sonne (WEDDIGE). — Grofse Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak, in Chloroform und das Amid $C_5H_2Cl_6N_4$; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 110° entstehen $CHCl_3$ und das Amid $C_4H_4Cl_3N_5$. Mit wässerigem Ammoniak entsteht bei 120° Diamidocyanursäure $C_3H_5N_5O$. Ebenso erzeugt Methylamin die Derivate $C_5HCl_6N_4(CH_3)$, $C_4H_2Cl_3N_5(CH_3)_2$ und $C_3H_3N_5O(CH_3)_2$. Kalilauge wirkt erst beim Kochen ein und erzeugt dann Chloroform und Cyanursäure. Verdünnte Salzsäure ist selbst bei 170° ohne Wirkung. Koncentrirte Salzsäure spaltet bei 200° NH_3 ab.

Amidodiperchlormethylkyanidin $C_5H_2Cl_6N_4 = NH_2(CN)_3(CCl_3)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von polymerem Trichloracetonitril in alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 81). $(CCl_3.CN)_3 + NH_3 = C_5H_2Cl_6N_4 + CHCl_3$. Man verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol (von 98 %) um. — Grofse, flache Prismen. Schmelzp.: 165—166°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Indifferent. Löst sich, beim Kochen mit Kali, unter Bildung von $CHCl_3$ und Ammelid (?).

Methylderivat $C_6H_4Cl_6N_4 = (NH.CH_3)(CN)_3(CCl_3)_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 87). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol.

Diamidoperchlormethylkyanidin $C_4H_4Cl_3N_5 = (NH_2)_2(CN)_3.CCl_3$. *Bildung.* Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Ammoniak auf 105—110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 82). Man verdunstet den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Krystallisirt (aus Alkohol) mit Alkohol in langen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden oder ohne Alkohol in kurzen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 235—236°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Schwache Base. Beim Verdunsten des salzsauren Salzes mit wässerigem Ammoniak entsteht etwas Diamidocyanursäure. — $C_4H_4Cl_3N_5.HCl + 2H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter.

Methylderivat $C_5H_6Cl_3N_5 = (CN)_3(NH_2)(NH.CH_3).CCl_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidodiperchlormethylkyanidin mit alkoholischem Methylamin oder seines Methylderivates $C_6H_4Cl_6N_4$ mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 153—155°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser.

Dimethylderivat $C_6H_8Cl_3N_5 = (CN)_3(NH.CH_3)_2.CCl_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren.

Bromacetonitril $C_2H_2BrN = CH_2Br.CN$. *Bildung.* Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu $CH_3.CN.2Br = CH_2Br.CN.HBr$ (S. 1148). Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt Wasser hinzu, so scheiden sich, nach einiger Zeit, Nadeln des Amids $(C_2H_2BrO)_2NH$ ab, das bei 98° schmilzt (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

Dibromacetonitril $C_2HBr_2N = CHBr_2.CN$. *Bildung.* Eine wässerige Lösung von Cyanessigsäure wird durch Brom zersetzt in CO_2, NH_4Br, $CHBr_3$ und Dibromacetonitril (HOFF, *B.* 7, 1571). — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

Nitroacetonitril (Knallsäure) $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$. Die Knallsäure verhält sich wie eine zweibasische Säure: sie bildet neutrale, saure und Doppelsalze (LIEBIG, *A. ch.* [2] 24, 294). Der Ausgangspunkt der knallsauren Salze ist das Knallquecksilber $C_2(NO_2)HgN$, das zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. eine ausgedehnte Anwendung findet. Läfst man auf, unter absolutem Aether befindliches, trockenes Knallquecksilber, trockenes Salzsäuregas einwirken, so entsteht wahrscheinlich die höchst unbeständige, freie Knallsäure. Dieselbe entwickelt mit Natronlauge NH_3, aber kein Methylamin. Schüttelt man die ätherische Lösung der freien Knallsäure mit Ammoniak, so resultiren Isofulminursäure, Fulminuramid u. a. Körper (EHRENBERG).

Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus Knallnatrium freie Knallsäure aus, welche der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Bleibt die saure Flüssigkeit aber nur zehn Minuten stehen, so ist die Knallsäure in Metafulminursäure und Isocyanylsäure zerfallen (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 481).

Konstitution der Knallsäure $CH_2(NO_2).CN$ (KEKULÉ) = $O\langle{N:C.OH \atop N:CH}$ (DIVERS) = ${C:N.OH \atop C:N.OH}$ (STEINER) = $N\langle{C.OH \atop C:N.OH}$ und ${N:CH \atop O.C:N.OH}$ (ARMSTRONG) = $2HCN.C_2H_2(NO_2)_2$ und also Knallquecksilber = $Hg(CN)_2.C_2(NO_2)_2.Hg$ (SCHISCHKOW, *Ж.* 16, 276; vgl. *A. Spl.* 1, 105).

Knallnatrium $Na_2.C_2N_2O_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man behandelt in Wasser vertheiltes Knallquecksilber mit (2 At.) Natriumamalgam und verdunstet die resultirende Lösung auf Uhrengläsern über CaO und H_2SO_4 (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 231). — Glänzende Prismen, die durch Reiben oder Erhitzen äufserst heftig explodiren. Aeufserst leicht zersetzbar. Liefert bei der Oxydation durch H_2O_2: NH_3, CO_2 und HCN.

Knallzink $ZnC_2N_2O_2$. *Bildung.* 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln (E. DAVY, *Berz. Jahresb.* 12, 120). — $C_2ZnN_2O_2.C_2BaN_2O_2$. *Bildung.* Aus Knallzink und Barytwasser. Schwefelsäure fällt den Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink $(C_2HN_2O_2)Zn$, das sich direkt mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, *A.* 27, 130).

Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Alkohol (HOWARD, *Gilbert's Ann.* 37, 75 [1800]. $C_2H_5.OH + Hg(NO_3)_2 + N_2O_3 = C_2HgN_2O_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Die Zusammensetzung des Knallquecksilbers wurde von LIEBIG ermittelt. — *Darstellung.* 3 Thle. Quecksilber werden in 36 Thln. Salpetersäure (1,345) in einem grofsen Kolben kalt gelöst. Die Lösung des Quecksilbers wird in 17 Thln. Weingeist (90—92°) und diese Mischung wieder zurück in den grofsen Kolben gegossen. Die nach einiger Zeit eintretende stürmische Reaktion mäfsigt man durch Zugiefsen von 17 Thln. Weingeist. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCN lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787).

Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln von der Formel $C_2N_2HgO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (SCHISCHKOW, *A.* 97, 54). Spec. Gew. (des wasserfreien Knallquecksilbers = 4,42 (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [5] 21, 569). Sehr wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heifsem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und beim Uebergiefsen mit koncentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen im geschlossenen Raum erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 = Hg + N_2 + 2CO$. 284 g (1 Mol.) des Salzes entwickelt hierbei 116,000 Cal. (bei konstantem Volumen) (BERTHELOT, VIEILLE). Kalilauge scheidet beim Kochen Quecksilberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber gefällt und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber geleitet, erzeugt CNCl, $HgCl_2$ und Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206); mit Brom erhält man Dibromnitroacetonitril $CBr_2(NO_2).CN$. Beim Kochen mit KCl, NH_4Cl oder NaCl entsteht fulminursaures Salz. Auch bei (achtstündigem) Kochen von Knallquecksilber mit Wasser, entsteht fulminursaures Quecksilber, neben HgO und CO_2. Zerfällt durch Schwefelwasserstoff (und Wasser) nach der Gleichung: $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4.SCN + HgS + CO_2$ (KEKULÉ, *A.* 101, 209). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu, unter Aether befindlichem, Knallquecksilber, so entstehen HgS, das Amid der Nitrothioessigsäure $CH_2(NO_2).CS.NH_2$ und daneben Oxalsäure und $NH_4.SCN$. Knallkupfer, in Gegenwart von NH_3, mit H_2S behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, *A.* 66, 1). Ammoniak löst bei 30—35° 4 Thle. Knallquecksilber; bei 60—70° tritt Zerlegung in HgO, Harnstoff, Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 70° in Röhren entsteht daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei 80° im Rohr fulminursaures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, *B.* 8, 520, 1177; 9, 781). Beim Eintragen von Knallquecksilber in koncentrirte Salzsäure entweicht CO_2, aber nur wenig Blausäure, es wird Kalomel gefällt, und die Lösung hält 2 Mol. Hydroxylamin (STEINER, *B.* 16, 1484, 2419), aber kein Ammoniak (CARSTANJEN, EHRENBERG, *J. pr.* [2] 25, 232). Ebenso wirkt HBr. Kalte, wässerige Salzsäure wirkt glatt nach der Gleichung: $C_2HgN_2O_2 + 2HCl + 4H_2O = 2CH_2O_2 + 2NH_3O + HgCl_2$ (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 41). In koncentrirter Jodwasserstoffsäure löst sich Knallquecksilber, unter Entwickelung von CO_2; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Jod aus, und die Lösung hält Ammoniak. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) wirkt erst in der Wärme ein und liefert dann CO_2, NH_3, $NH_2(OH)$, Hg_2SO_4 und oxalsaures Quecksilberoxydul (EHRENBERG, CARSTANJEN). Nach

DIVERS und KAWAKITA entsteht bei der Zersetzung von Knallquecksilber durch verdünnte Schwefelsäure keine Oxalsäure, auch nicht bei der Zersetzung des Knallquecksilbers durch H_2S (D., K., S., 47, 77). In koncentrirter Blausäure löst sich Knallquecksilber reichlich und ohne Gasentwickelung; die Lösung liefert beim Verdunsten $Hg(CN)_2$. Wässerige Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber nach der Gleichung: $C_2HgN_2O_2 + 4HSCN + 2H_2O = 2CO_2 + Hg(SCN)_2 + 2NH_4.SCN$ (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 62). Rhodanammonium wirkt auf Knallquecksilber dem Chlorammonium analog, d. h. es entsteht fulminursaures Ammoniak, neben Rhodanquecksilber u. s. w. (EHRENBERG). $2C_2HgN_2O_2 + 2H_2O + 2NH_4.SCN = C_3H_2N_3O_3.NH_4 + Hg(SCN)_2 + HgO + CO_2 + 4NH_3$. Mit Zn und H_2SO_4, Sn und HCl oder Zinkstaub und NH_3 tritt Zerlegung ein, unter Bildung von CO_2 und HN_3. Natriumamalgam erzeugt Knallnatrium. Die Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumamalgam auf Knallquecksilber giebt auf Zusatz eines Gemisches von Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung anfangs einen braunen Niederschlag. Die Lösung hält Eisen, wird aber durch $(NH_4)_2S$ nicht gefällt; Eisenchlorid bewirkt darin eine intensiv violettrothe Färbung. Setzt man mehr FeO- und Fe_2O_3-Lösung zum ursprünglichen Produkt, so wird die Lösung dunkelviolettroth, scheidet dann ein dunkelbraunes Pulver aus, entwickelt CO_2 und NH_3 und hält nun Nitroprussidnatrium (C., E.). Aethyljodid wirkt auf Knallquecksilber ein unter Bildung von HgJ_2. Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Aethylsulfid (oder CS_2) und Wasser (oder Alkohol), im Rohr auf 100^0, entstehen fulminursaures Ammoniak und Quecksilber, sowie HgS. Trägt man Knallquecksilber in eine warme koncentrirte Lösung von Thioharnstoff ein, so entstehen CO_2, HgS, $Hg(SCN)_2$ und Harnstoff (SCHOLVIEN). Anilin und Knallquecksilber siehe Anilin.

Verbindungen des Knallquecksilbers (STEINER, *B.* 9, 786). $2C_2HgN_2O_2.KJ$. Blättchen; in Wasser unlöslich (SCHISCHKOW). — $C_2HgN_2O_2 + KCN$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Verdünnte Mineralsäuren fällen freies Knallquecksilber. — $C_2HgN_2O_2.KSCN$. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zumTheil in seine Komponenten zerlegt.

Doppelsalz mit Knallnatrium $Na_2.C_2N_2O_2 + Hg.C_2N_2O_2 + 4H_2O$. Entsteht durch Zusammenbringen der Komponenten oder bei der Einwirkung von (1 Atom) Natrium auf, in Wasser vertheiltes, Knallquecksilber (EHRENBERG). — Grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser. Aus der wässerigen Lösung wird durch wenig HCl Knallquecksilber gefällt; die Lösung hält NH_3, NH_3O und HCN.

Anwendungen des Knallquecksilbers. Die Sprengkraft des Knallquecksilbers ist viel bedeutender als jene des Pulvers, obgleich Dieses bei der Explosion ein doppelt so grofses Volumen an Gasen entwickelt. Knallquecksilber schleudert Geschosse 15—30mal höher, als ein gleiches Gewicht Pulver. 1 Pfund Knallquecksilber genügt zum Füllen von 40000–57000 Zündhütchen. Dasselbe wird zu diesem Zweck in feuchtem Zustande mit Pulver oder Salpeter (oder Salpeter und Schwefel) vermischt, gekörnt, gesiebt und durch Maschinen in die Zündhütchen eingefüllt. Durch ein darauf gepresstes Kupferblättchen wird der Zündsatz im Hütchen festgehalten; oder man bedeckt die Zündmasse mit einer Lösung von Mastix in Terpentinöl.

Verbindung $C_2H_2Hg_3N_2O_8 = C_2H_2.2HgO.Hg(NO_3)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, statt Knallquecksilber, wenn eine kalte Lösung von Quecksilbernitrat, die frei von salpetrigen Dämpfen ist, mit Alkohol erhitzt wird (COWPER, *Soc.* 39, 242). — *Darstellung.* 1 Thl. Quecksilber wird in 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,30) gelöst. Zu der nach einigen Tagen farblos gewordenen Lösung giebt man 12 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,80) und erwärmt bis zum Erscheinen eines Niederschlages. Dann lässt man erkalten, filtrirt nach einigen Stunden und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und hierauf mit Wasser.

Mikroskopische, sechsseitige Tafeln; bei langsamer Bildung, in der Kälte, entstehen federförmige Krystalle. Explodirt bei raschem Erhitzen bei 129—130°; zersetzt sich ruhig bei sehr langsamem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sehr leicht löslich in HCl, aber unter Zersetzung; löst sich unzersetzt in heifser, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,42 und 4 Vol. H_2O) und krystallisirt beim Erkalten aus. Scheidet, beim Behandeln mit wässerigem Schwefelwasserstoff, HgS und eine mercaptanartige Verbindung aus. Beim Zerlegen mit H_2S, in Gegenwart von absolutem Alkohol, wird nahezu reines Quecksilbersulfid gebildet, und ganz reines HgS fällt aus der salzsauren Lösung aus. Beim Digeriren mit (2 Mol.) Aetzkali geht Salpetersäure in Lösung, und es hinterbleibt ein Niederschlag $C_2H_2.3HgO.H_2O$, der etwa bei 115—120° Wasser zu verlieren anfängt, unter Schwärzung. Durch mehrtägiges Stehen mit einer Lösung von Kaliumoxalat wandelt sich der ursprüngliche Körper in eine Verbindung $C_2H_2.2HgO.HgC_2H_4$ um. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salpetersäure liefert der Körper $C_2H_2.2HgO.Hg(NO_3)_2$ Knallquecksilber.

Knallsilber $C_2Ag_2N_2O_2$. *Darstellung.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85—90 %) gegossen (*Grh.* 2, 348). — Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 4, 111), wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. Durch Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als AgCl gefällt, Salzsäure fällt jedoch alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, *A. ch.* [2] 25, 285). Beim Behandeln von Knallsilber mit rauchender Salzsäure zerfallen nur drei Viertel desselben in Hydroxylamin und Ameisensäure (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 15). Die Einwirkung ist eine heftige; gleichzeitig werden kleine Mengen CO_2, NH_3 und HCN gebildet (D., K., *Soc.* 47, 69). Wendet man schwächere Salzsäure an, so entsteht so gut wie gar kein Ammoniak; gleichzeitig wird mehr NH_3O und Ameisensäure gebildet. — $C_2AgNaN_2O_2$. Kleine Blättchen. — $C_2AgKN_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Knallsilber mit (1 Mol.) KCl. — Weifse, längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $C_2AgHN_2O_2$ fällt aus der wässerigen Lösung des Silberkaliumdoppelsalzes, auf Zusatz von koncentrirter Salpetersäure, pulverig nieder (LIEBIG).

Fulminursäure (Isocyanursäure) $C_3H_3N_3O_3 = OH.N:C\langle{O.C:NH \atop O.C:NH} = NH_2.CO.CH(NO_2).CN$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor- (oder Jod-) alkalien (SCHISCHKOW, *A.* 97, 53; 101, 213; LIEBIG, *A.* 95, 282). Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf 80° (STEINER, *B.* 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein fulminursaures Salz (SCHISCHKOW). Bei längerem Kochen von Knallquecksilber mit Wasser (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 98).

Die freie Fulminursäure erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit H_2S, als eine undeutlich krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei 145°, zerlegt kohlensaure Salze und zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in NH_3, CO_2 und Oxalsäure. Ebenso, aber schwieriger, wirken Alkalien (STEINER, *B.* 5, 381). Beim Kochen von fulminursaurem Silber mit koncentrirter Salzsäure spaltet sich ein Atom Stickstoff als Hydroxylamin ab (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 99). Beim Glühen mit Natronkalk entweichen nur zwei Drittel des Stickstoffs als NH_3. Liefert mit Alkohol und HCl die Verbindung $C_4H_6NO_5.C_2H_5$ (s. u.). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Aether suspendirtes, Silberfulminurat entsteht Chlorfulminursäure; in derselben Weise entsteht mit Brom Bromfulminursäure. Chlorkalk bildet Chlorpikrin; mit Bromwasser erhält man Dibromnitroacetonitril. Schwefelsäure erzeugt Nitroacetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Einbasische Säure.

Salze: STEINER. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. *Darstellung.* 60—70 g feuchtes Knallquecksilber werden mit 700—800 ccm H_2O und 60 ccm einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt dann mit Ammoniak aus, filtrirt und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — Verbindungen mit Quecksilberrhodanid. $2C_3H_2N_3O_3.NH_4 + 3Hg(SCN)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine auf 60° erwärmte Lösung von 1 Thl. Rhodanammonium in 6 Thln. Wasser (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 64). Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zum Syrup. — Krystallisirt. Schmelzp.: 150°. Krystallisirt man dieses Salz aus Wasser um, so bleibt Quecksilberrhodanid ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt das bei 161° schmelzende Salz $C_3H_2N_3O_3.NH_4 + Hg(SCN)_2$. Auch dieses Salz zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in $Hg(SCN)_2$ und das bei 156° schmelzende Salz $3C_3H_2N_3O_3.NH_4 + 2Hg(SCN)_2$. — $K.C_3H_2N_3O_3$. *Darstellung.* In eine konzentrirte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallquecksilber eingetragen. Man filtrirt kochend heifs und zerlegt den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag durch H_2S (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über 225°. — $Mg(C_3H_2N_3O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol (ST.). — $Ba(C_3H_2N_2O_3)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen (L.). — $Zn(C_3H_2N_3O_3)_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (ST.). — $Hg(C_3H_2N_3O_3)_2$. Krystallpulver (ST.). — $Hg(C_3H_2N_3O_3)_2.HgO$. Unlöslich (ST.). — $Pb(C_3H_2N_3O_3)_2 + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (ST.). — $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Rhomben (ST.). — Cuprammoniumsalz (charakteristisch) $Cu(C_3H_2N_3O_3)_2.4NH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prismen, sehr schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Lange, sehr dünne, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem (L.).

Ester $C_6H_{11}NO_5 = C_4H_6NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Kaliumfulminurat und Alkohol (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 106; vgl. SCHISCHKOW, *A.* 97, 61). Man destillirt die vom KCl abfiltrirte Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Oel. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Nicht destillirbar. Etwas löslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit NH_3 und Alkoholbasen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung. — $C_6H_{11}NO_5.NH_3$. *Bildung.* Wird durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Esters mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen gefällt (EHRENBERG). Schmilzt bei 152° und verliert einige Grade darüber NH_3. Leicht löslich in Wasser. Säuren spalten in NH_3 und den Ester $C_4H_6NO_5.C_2H_5$.

Verbindung mit Anilin $C_4H_6NO_5.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$. Mikroskopische Nadeln (aus Aether) (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 108). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

Chlorfulminursäure $C_3H_2ClN_3O_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von trocknem Chlor zu, unter trocknem Aether befindlichem, fulminursaurem Silber (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 111). Man verdunstet die ätherische Lösung an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. — Derbe Spieſse (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich leicht in Gegenwart von Wasser. Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Durch Alkalien oder Säuren wird leicht HCl abgespalten. — $Ag.C_3HClN_3O_3$. Wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit (1 Mol.) $AgNO_3$. Wendet man überschüssige Silberlösung an, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag $Ag_2.C_3ClN_3O_3$.

Bromfulminursäure $C_3H_2BrN_3O_3$. *Bildung.* Wie die Chlorfulminursäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 114). — Feine Blättchen (aus $CHCl_3$). Unlöslich in CS_2, Benzol und Ligroïn, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Gegen Wasser beständiger als Chlorfulminursäure. — $Ag.C_3HBrN_3O_3$. Niederschlag.

Isofulminursäure. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von NH_3 auf freie (?) Knallsäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 55). — *Darstellung.* Man leitet, bei 0°, trocknes Salzsäuregas über trocknes Knallquecksilber, das mit absolutem Aether überschichtet ist, und gieſst dann die ätherische Lösung allmählich in überschüssiges wässeriges Ammoniak. Die wässerige Schicht wird abgehoben, filtrirt und an der Luft verdunstet. Hierbei scheidet sich Fulminuramid aus. Das Filtrat davon wird durch Kochen vom meisten NH_3 befreit und nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter bleibt Knallquecksilber, das Filtrat übersättigt man mit verd. H_2SO_4 und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherischen Auszüge und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wodurch eine Säure entfernt wird, deren Ammoniaksalz $C_3H_3N_4O_3.NH_4$ (?) krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und von Eisenchlorid tiefblutroth bis braunroth gefärbt wird. Die freie Isofulminursäure löst man in absolutem Alkohol und fällt aus der Lösung, durch absoluten Aether, Salmiak aus. Das Filtrat vom Salmiak wird verdunstet und die ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Absaugen gereinigt.

Pulver. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung keinen Niederschlag. — $NH_4.\bar{A}$. Pulver. In Wasser äuſserst leicht löslich, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Tafeln. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in 1000 Thln. kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln.

Fulminuramid (?) $C_3H_4N_4O_2$. *Bildung* und *Darstellung* s. Isofulminursäure (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 48). Die ausgeschiedene Substanz wird aus heiſsem Wasser, unter Zusatz von etwas H_2SO_4, umkrystallisirt. — Sehr lange, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem. Löst sich leicht in Natronlauge; beim Kochen damit wird NH_3 entwickelt. Lässt sich unzersetzt mit Salzsäure abdampfen.

$(C_3H_4N_4O_2)_2.CuO.2NH_3$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heiſsen, wässerigen Lösung von Fulminuramid mit ammoniakalischer Kupferlösung. — $(C_3H_4N_4O_2)_2.AgNO_3$. Feine, lange Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heiſsem. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

Metafulminursäure (Isocyanursäure) $C_3H_3N_3O_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Isocyanilsäure, beim Behandeln von Knallnatrium mit verd. H_2SO_4 (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 464). — *Darstellung.* Man übergieſst je 200 g Knallquecksilber mit 800 g H_2O und schüttelt mit Natriumamalgam, bis in der Lösung kein Hg mehr nachweisbar ist. Dann versetzt man je 250 ccm der wässerigen Lösung, unter Abkühlen, allmählich

mit 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 5 Thle. H_2O). Man schüttelt sofort mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug bei höchstens 30° im Luftstrom. Beim Erkalten krystallisirt Metafulminursäure aus, während Isocyanilsäure gelöst bleibt. — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, ziemlich bald unter Abgabe von HCN. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; erhitzt man mit Wasser auf 130°, so entstehen blos CO_2 und NH_3. Verliert über H_2SO_4 sehr langsam das Krystallwasser, krystallisirt aber aus absolutem Aether wasserfrei aus. Die wasserfreie Säure explodirt äufserst heftig bei 106°; sie löst sich leicht in Alkohol, aber schwer in Aether. Beim Kochen mit konzentrirter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Konzentrirte Kalilauge scheidet rasch NH_3 ab. Wandelt sich bei mehrmonatlichem Stehen in β-Isofulminursäure um. — Salze: SCHOLVIEN. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. Scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystallen aus beim Stehen der wässerigen Lösung des Diammoniumsalzes. — $(NH_4)_2.C_3HN_3O_3$. Citronengelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Die wässerige Lösung des Salzes zersetzt sich rasch. — Methylaminsalz $(NH_2.CH_3)_2.C_3H_3N_3O_3$. Kleine, gelbe Nadeln. — $K_3.C_3N_3O_3$. Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Citronengelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Lösung der Säure mit Bleizucker. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ag_2.C_3HN_3O_3 + H_2O$. Zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Wird beim Trocknen pulverig. Explodirt heftig beim Reiben und beim Erhitzen auf 86°.

β-Isofulminursäure $C_3H_3N_3O_3 + 2^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren der trocknen Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 474). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heifsem Wasser um. — Kleine, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei 188°; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 196° unter Zersetzung. Löst sich bei 10° in 32 Thln. Wasser und bei 15° in 15,2 Thln. Alkohol (von 95 %). — Salze: SCHOLVIEN. — $NH_4.C_3H_2N_3O_3$. Wird durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure in Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2$. Mikroskopische Tafeln. — $Ag.C_3H_2N_3O_3$. Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heifsem in kleinen Nadeln.

Isocyanilsäure CNHO. *Bildung* und *Darstellung* siehe Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 476). Die ätherische Mutterlauge von der Darstellung der Metafulminursäure wird mit etwas Wasser versetzt und an der Luft verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt mit warmem Wasser (erst von 50°, dann von 80° und schliefslich von 100°) ausgezogen. Die auskrystallisirte Säure wird aus heifsem Wasser umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Verpufft nicht beim Erhitzen. Löslich bei 20° in 400 Thln. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Krystallisirt unverändert aus konzentrirter Salzsäure. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $CuSO_4$, Bleizucker. Beim Kochen mit konzentrirter Kalilauge färbt sich die Lösung intensiv rothviolett, und durch Alkohol wird ein rothviolettes Salz niedergeschlagen, das (in Wasser gelöst) mit Bleizucker einen hellrothvioletten Niederschlag $Pb_5.C_5H_4N_4O_6$ liefert, der beim Erhitzen heftig explodirt.

Nitroacetonitril $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von fulminursaurem Ammoniak mit 5—6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht flüchtiges Nitroacetonitril, das krystallisirt, etwas über 40° schmilzt, in Wasser ölige Tropfen bildet und sich leicht in Alkohol löst (STEINER, *B.* 9, 782). — Bleibt das Gemenge von fulminursaurem Ammoniak und H_2SO_4 längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) Nitroacetonitril gefällt. Dasselbe krystallisirt; ist unlölich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in kochendem Wasser. Es wird von koncentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure unverändert gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt beim Kochen mit Baryt unter Entwickelung von NH_3 und CO_2. Einbasische Säure. Aus der wässerigen Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges $Hg(C_2HN_2O_2)_2$ (bei 100°).

Dinitroacetonitril $C_2HN_3O_4 = CH(NO_2)_2.CN$. *Bildung.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Trinitroacetonitril mit trocknem H_2S entsteht das Ammoniaksalz des Dinitroacetonitrils (SCHISCHKOW, *A.* 101, 215; 119, 249; SCHISCHKOW, RÖSING, *A.* 104, 250). $C(NO_2)_3.CN + 4H_2S = CH(NO_2)_2.CN.NH_3 + 2H_2O + S_4$. Durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroacetonitril als einen Syrup, aus welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. Verbindet sich direkt mit Basen. — $CH(NO_2)_2.CN.NH_3$. Nadeln. Löst sich sehr leicht in

Wasser, weniger in Alkohol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle $CAg(NO_2)_2.CN.NH_3$, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. — $CK(NO_2)_2.CN$ und $CAg(NO_2)_2.CN$ krystallisiren.

Trinitroacetonitril $C_2N_4O_6 = C(NO_2)_3.CN$. *Bildung.* Fulminursaures Natron wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen (SCHISCHKOW, *A. ch.* [3] 49, 310). $C_3H_3N_3O_3 + 2HNO_3 = C_2(NO_2)_3N + CO_2 + NH_3 + H_2O$. — Campherartige Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.: 41,5°, explodirt bei raschem Erhitzen auf 220°. Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Beim Kochen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak. $C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = CO_2 + CH(NO_2)_3.NH_3$. Wird von H_2S zu Dinitroacetonitril reducirt. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat $C_2H_{14}N_{10}Ag_2O_{13} = C(NO_2)_3.CN.Ag_2O.2NH_3 + 2NH_4NO_3$, das aus heifsem Wasser in gelben Nadeln krystallisirt.

Dibromnitroacetonitril $C_2Br_2N_2O_2 = CBr_2(NO_2).CN$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber oder fulminursaure Salze (KEKULÉ, *A.* 105, 281). — *Darstellung.* Brom wird zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 50°; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden.

Dijodnitroacetonitril $C_2J_2N_2O_2 = CJ_2(NO_2).CN$. *Darstellung.* Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt (SELL, BIEDERMANN, *B.* 5, 89). — Krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen. Schmilzt bei 86° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blausäure und Methylamin.

Fulmitriguanurat $C_6H_{11}N_9O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf 70° im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetraguanurat (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). — Lange Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure bei 150° vollständig in CO_2 und NH_3. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 120° CO_2 und Guanidin. Koncentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden. — $C_6H_9Ag_2N_9O_3$.

Fulmitetraguanurat $C_7H_{13}N_{11}O_3 = C_6H_{11}N_9O_3 + CN.NH_2$. *Bildung.* Aus Knallquecksilber und wässerigem Ammoniak bei 60—70°. Wird die ammoniakalische Lösung (vom Hg und HgO) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch H_2S amorphes Fulmitetraguanurat gewonnen wird (STEINER, *B.* 8, 521). Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit HCl schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetraguanurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

3. Propionitril (Aethylcyanid) $C_3H_5N = C_2H_5.CN$. *Bildung.* Beim Glühen von äthylschwefelsaurem Baryum mit KCN (PELOUZE, *A.* 10, 249). Aus Propionsäureamid und P_2O_5 (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). Aus CNCl und Zinkäthyl (GAL, *Z.* 1868, 252). Zinkäthyl absorbirt direkt Cyan unter Bildung von Propionitril (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 740). $Zn(C_2H_5)_2 + 4CN = 2C_2H_5.CN + Zn(CN)_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt Aethyljodid mit reinem KCN und Alkohol auf 180°. Aethylchlorid, in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85 %) gelöst, wird mit KCN auf 100—150° erhitzt (ROSSI, *A.* 159, 79). — Die Destillation von KCN mit äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol verunreinigtes Propionitril. Wendet man auf 1 Thl. KCN 2 Thle. $KC_2H_5.SO_4$ an, so erhält man eine bei 79° siedende Flüssigkeit $C_3H_5N.3C_2H_5.OH$, welche nicht durch Wasser, Chlorcalciumlösung oder trockene HCl zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit $CaCl_2$, und diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen wieder in $CaCl_2$ und $C_3H_5N.3C_2H_6O$. Die Dampfdichte (gef. = 1,618 statt 6,718) zeigt, dass die Verbindung des Propionitrils mit Alkohol nicht im Gaszustande existiren kann (GAUTIER, *Z.* 1868, 412).

Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 98,1° (kor.) (ENGLER, *A.* 133, 153); 97,08° (kor.); spec. Gew. = 0,80101 bei 0°; = 0,79375 bei 7,36°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE, *Soc.* 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei 4° (GAUTIER). Siedep.: 97—97,2° bei 757,1 mm; spec. Gew. = 0,7015 bei 97°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 471,450 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 129). In Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch $CaCl_2$ abscheidbar. Chlor wirkt auf Propionitril ein und erzeugt Dichlorpropionitril $CH_3.CCl_2.CN$. Brom verbindet sich bei 100° direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei 64° schmelzenden Bromid $C_2H_5CN.Br_2 = C_2H_4Br.CN.HBr$. Die Verbindung zieht begierig Wasser an und zerfällt dabei in

NH_4Br und Dimonobrompropionamid $NH(C_3H_4BrO)_2$ (ENGLER, *A.* 142, 65). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° entsteht Diacetopropiondiamid. Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erhält man Triacetodiamid und Propionsäure (GAUTIER, *A.* 150, 189). Salzsaures Aethylcyanid liefert mit Anilin die Base $C_9H_{12}N_2$; mit Phenolnatrium entsteht eine Base $C_9H_{11}NO$ (?) (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 74). — $C_3H_5N.HCl = C_2H_5.CCl:NH$ (?). Bildet sich bei zweimonatlichem Stehen von, mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem, Aethylcyanid. Klinorhombische (?) Krystalle. Schmelzp.: 121°. Kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden (GAUTIER, *A.* 142, 289). — $C_3H_5N.2HBr$. Schmelzp.: 50—55° (ENGLER, *A.* 149, 307). — $C_3H_5N.BCl_3$. Rhombische Prismen (GAUTIER). — $2C_3H_5N.TiCl_4$ (HENKE, *A.* 106, 280). — $2C_3H_5N.SnCl_4$ (H.). — $C_3H_5N.SbCl_5$ (H.). — $2C_3H_5N.PtCl_4$. — $C_3H_5N.AuCl_3$ (H.). — $C_3H_5N.CNCl$. Flüssig, Siedep.: 60—68°; wird durch Wasser zersetzt (HENKE).

Aethylcyanid-Doppelcyanide. $4(C_2H_5.CN).Fe(CN)_2 + 2C_2H_5.Cl + 6H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von $4HCN.Fe(CN)_2$ (BUFF, *A.* 91, 253). — Krystalle, die sich an der Luft zersetzen und im Exsiccator über Kalk das Krystallwasser verlieren. Versetzt man ihre alkoholische Lösung mit Aether, so fallen Krystallschuppen $4(C_2H_5.CN).Fe(CN)_2.6H_2O$ nieder. Auch diese Krystalle verlieren über Kalk alles Wasser.

$2(C_2H_5.CN).Pt(CN)_2.2H_2O$. *Bildung.* Man leitet HCl in eine Lösung von $2HCN.Pt(CN)_2$ in absolutem Alkohol (THAN, *A.* 107, 315). — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei in Alkohol und Platinblausäure zerfallend.

Verbindung mit Aethylsulfid $S(C_2H_5)_2.C_2H_5(CN)$ s. S. 346.

Cyanäthylchlorkohlenoxyd $C_2H_5.CN + CO.Cl_2$. *Bildung.* Aethylcyanid absorbirt $COCl_2$ unter Wärmeentwickelung (HENKE, *A.* 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

Kyanäthin $C_9H_{15}N_3 = (CH_3)_3.C_6H_3N(NH).NH_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Kalium auf Aethylcyanid entstehen KCN, C_2H_6 und Kyanäthin (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). $2C_2H_5.CN + Na_2 = C_2H_4Na.CN + CNNa + C_2H_6$ und $C_2H_4Na.CN + H_2O = C_2H_5.CN + NaOH$. Gleichzeitig erfolgt eine theilweise Zerlegung des Aethylcyanids in NH_3 und Propionsäure (E. MEYER, *J. pr.* [2] 22, 261). — *Darstellung.* In einem Kolben, der mit aufsteigendem Kühler und einem 150 mm tief in Quecksilber tauchenden Ableitungsrohre versehen ist, bringt man 1 Thl. (25—30 g) Natrium in Stücken und gießt in Portionen von $^1/_3$ Thln. 8—9 Thle. völlig trockenes Aethylcyanid hinzu. Zuletzt wird im Oelbade erhitzt, so lange noch Natrium auf der Oberfläche zu sehen ist. Dann wird das freie Aethylcyanid abdestillirt und der Rückstand erhitzt, bis Kyanäthin zu sublimiren anfängt. Man gießt nun die Masse in Wasser und krystallisirt das gefällte Kyanäthin aus Alkohol um. In der wässerigen Lösung bleibt ein Theil des Kyanäthins gelöst und wird daraus durch Abdampfen gewonnen (E. MEYER).

Monokline Krystalle (aus Alkohol); Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189° (M.). Siedet bei 280° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 17° in 1365—1380 Thln. Wasser und in 17,6 Thln. Alkohol (von 90%) (M.). Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. Verbindet sich mit Säuren. Wird von salpetriger Säure, in wässeriger Lösung, nicht angegriffen; in Gegenwart von Eisessig wird aber Oxykyanconiin gebildet. Wird in saurer Lösung von $KMnO_4$, leicht oxydirt zu Ameisensäure und NH_3. Liefert, in saurer Lösung, mit Brom: Bromkyanäthin, NH_3, Propionsäure und ein Oel, aus welchem durch NH_3 s-Dimethylbernsteinsäureamid $C_6H_8O_2(NH_2)_2$ entsteht. Verbindet sich mit Aethyljodid bei 150°. Liefert beim Erhitzen mit HCl auf 180° eine Base $C_9H_{14}N_2O$.

$C_9H_{15}N_3.HCl + H_2O$. Große Prismen (M.). Ist bei 110° wasserfrei. — $(C_9H_{15}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rubinrothe Oktaëder. — $C_9H_{15}N_3.HNO_3$. Große Prismen; reagirt neutral. — $2C_9H_{15}N_3.AgNO_3$. Mikrokrystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Salpetersäure mit $AgNO_3$ und NH_3 (MEYER).

Trichlorkyanäthin $C_9H_{12}Cl_3N_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kyanäthin entsteht viel NH_4Cl. Leitet man aber trockenes Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Kyanäthin in 10 Thln. $CHCl_3$, so entsteht Trichlorkyanäthin (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 162). Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf und fällt mit Wasser. — Perlmutterglänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 110°. Erzeugt mit salpetriger Säure Trichloroxykyanconiin. Beim Kochen mit Natriumalkoholat entsteht eine chlorfreie Base. Alkoholisches Ammoniak liefert bei 130° eine Base $C_9H_{18}N_6$ (?). Vitriolöl wirkt, in der Wärme, nicht ein.

Bromkyanäthin $C_9H_{14}BrN_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Kyanäthin (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 356). — *Darstellung.* Man löst 30 g Kyanäthin in etwas überschüssiger Bromwasserstoffsäure, fügt 30 g Brom hinzu und erhitzt das Gemenge vier- bis fünf Stunden lang, im Rohr, auf 80—100°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch etwas SO_2 vom Brom befreit, dann in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und mit

NH_3 gefällt (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 145). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von Zn + HCl und ebenso durch Kochen mit alkoholischem Cyankalium in Kyanäthin zurück verwandelt. Liefert mit salpetriger Säure Bromoxykyanconiin. Mit Natriumalkoholat entsteht Aethoxykyanäthin. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 200° Bromoxykyanconiin. Anilin liefert bei 200° Anilidkyanäthin. Löst sich in Alkalien; wird daraus durch CO_2 gefällt. — Das Silbersalz, durch Fällen von Bromkyanäthin mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 bereitet, ist ein flockiger, wenig beständiger Niederschlag.

Salze: C. RIESS. — $(C_9H_{14}BrN_3.HCl)_2.PtCl_4$. Rhombische Oktaëder. — $C_9H_{14}BrN_3.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe, glänzende Nadeln (aus Wasser). — $C_9H_{14}BrN_3.HBr$. Rhombische Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (MEYER). — $C_9H_{14}BrN_3.HNO_3$. Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tribromkyanäthin $C_9H_{12}Br_3N_3$. *Bildung.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 5 g Kyanäthin, gelöst in 50 g $CHCl_3$, mit 12 g Brom auf 100° (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 160). Man verdunstet das Gemenge, wäscht den Rückstand mit etwas SO_2 und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol um. — Perlmutterglänzende, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 126°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird aus der Lösung in koncentrirten Säuren durch Wasser gefällt. Liefert mit salpetriger Säure Tribromoxykyanconiin.

Jodkyanäthin $C_9H_{14}JN_3$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von 1 Thl. Kyanäthin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit $1^1/_2$ Thln. Jod und erwärmt, unter tropfenweisem Zusatz von koncentrirter Salpetersäure, bis alles Jod verschwunden ist. Die filtrirte Lösung wird mit Natron gefällt (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 166). — Zugespitzte, kleine Prismen. Schmilzt unter Jodabscheidung bei 152°. Leicht löslich in Säuren und Natronlauge. Wird durch Erwärmen mit verdünnten Säuren nicht verändert, beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt aber Bildung von Jodalkali und Kyanäthin. Reduktionsmittel bewirken leicht Rückbildung von Kyanäthin. Salpetrige Säure wirkt auf die Eisessiglösung von Jodkyanäthin nicht ein; mit rauchender Salpetersäure entsteht aber Jodoxykyanconiin. — $C_9H_{14}JN_3.HCl.AuCl_3$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem, verdünntem Alkohol in orangegelben Blättchen.

Methylkyanäthin $C_{10}H_{17}N_3 = C_9H_{13}N_2.NH(CH_3)$. *Darstellung.* Man erhitzt Kyanäthin mit überschüssigem Methyljodid auf 100°, verdunstet das überschüssige Methyljodid und behandelt den Rückstand mit Ag_2O. Die freie Base wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über CaO entwässert und destillirt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 343). — Krystalle. Schmelzp.: 74°; Siedep.: 257—258°. Reichlich löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion; die Lösung scheidet beim Erwärmen Oeltropfen aus. Zieht an der Luft begierig CO_2 an. Zerfällt beim Erhitzen mit HCl auf 180° in Methylamin und Oxykyanconiin $C_9H_{14}N_2O$. Wird von salpetriger Säure, in Gegenwart von Essigsäure, nicht angegriffen. Giftig. — $(C_{10}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, schiefrhombische Prismen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{17}N_3.AgNO_3$. Niederschlag; krystallisirt aus viel heifsem Wasser in Blättchen.

Aethylkyanäthin. Das Jodid $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$ entsteht beim Erhitzen von Kyanäthin mit Aethyljodid auf 150° (MEYER, *J. pr.* [2] 22, 268; 26, 345). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 259—261°. Das entsprechende Chlorid bildet äufserst zerfliefsliche Nadeln. — $(C_9H_{15}N_3.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, kurze Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{15}N_3.C_2H_5J$. Allmählich fest werdender Syrup.

Acetylkyanäthin $C_{11}H_{17}N_3O = C_9H_{14}N_3(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Kyanäthin und Essigsäureanhydrid bei 170° (MEYER, *J. pr.* [2] 30, 122). — Schmilzt gegen 59°. Destillirt im Vakuum. Leicht löslich in kaltem Wasser.

Carboxäthylkyanäthin $C_{12}H_{19}N_3O_2 = C_9H_{13}N_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von 2 Thln. Kyanäthin mit 3 Thln. Chlorameisensäureäthylester (MEYER, *J. pr.* [2] 30, 116). Man erwärmt das Gemisch einige Zeit, verdunstet dann den überschüssigen Chlorameisenester und zieht den Rückstand mit Benzol aus. — Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird. Siedep.: 247°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in Säuren. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in CO_2, Alkohol und Kyanäthin. Liefert mit Anilin die Verbindung $C_9H_{13}N_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. — $Ag.C_{12}H_{18}N_3O_2 + H_2O$. Flockiger Niederschlag.

Methoxylkyanäthin $C_{10}H_{17}N_3O + H_2O = C_9H_{14}N_3.OCH_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromkyanäthin mit stark überschüssigem Natriummethylat (RIESS, *J. pr.* 30, 153). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die über KOH entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet.

Grofse, rhombische Krystalle (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt dann bei 130°. Sublimirt schon bei 70° in rhombischen Blättchen. Leicht

löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Wasser. Die wasserfreie Base ist in Aether schwieriger löslich als die wasserhaltige. Liefert mit salpetriger Säure Dioxykyanconiinmethyläther. Reagirt alkalisch. — $(C_{10}H_{17}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Spitze Rhomboëder. — $C_{10}H_{17}N_3O.HCl.AuCl_3$. Nadeln oder Blättchen. — $C_{10}H_{17}N_3O.AgNO_3$. Nadeln.

Aethoxylkyanäthin $C_{11}H_{19}N_3O = C_9H_{14}N_3.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Bromkyanäthin mit Natriumalkoholat (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 148). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100°. Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heifsem; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Reagirt alkalisch. Liefert mit koncentrirter Salzsäure bei 200° Dioxykyanconiin. Mit salpetriger Säure entsteht Dioxykyanconiinäthyläther. $(C_{11}H_{19}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, orangegelbe Nadeln. — $C_{11}H_{19}N_3O.HCl.AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. — $C_{11}H_{19}N_3O.AgNO_3$. Krystallinischer Niederschlag, der aus heifsem Wasser in zugespitzten Prismen krystallisirt.

Kyanconiin $C_9H_{14}N_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Chlorkyanconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER, *J. pr.* [2] 22, 280). Man erhält hierbei ein Chlorzinkdoppelsalz, das man durch Natron zerlegt. Die freie Base wird mit Wasserdampf abgetrieben. — Flüssig. Siedep.: 204—205°; spec. Gew. = 0,93. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht narkotisch, unangenehm. Ziemlich löslich in Wasser, mit alkalischer Reaktion. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wirkt giftig, ganz wie Coniin und sogar noch stärker als dieses. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung von Kyanconiin einen gelben, öligen Niederschlag, der allmählich erstarrt und wahrscheinlich nach der Formel $C_9H_{14}N_2HBr.Br_2$ zusammengesetzt ist. Derselbe verliert an der Luft etwas Brom, wird ölig und erstarrt dann wieder. Durch NH_3 wird jetzt ein Oel (Bromkyanconiin?) gefällt. Von Zn und HCl wird Kyanconiin zu Hydrokyanconiin reducirt. Verbindet sich lebhaft mit Acetylchlorid zu einer in Nadeln krystallisirenden, leicht zersetzbaren Verbindung $C_9H_{14}N_2.C_2H_3OCl$ (?) (M., *J. pr.* [2] 26, 339).

$C_9H_{14}N_2.HgCl_2 + {}^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. Schmelzp.: 40° (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 338). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Aethylkyanconiin. Kyanconiin verbindet sich bei 100° mit 1 Mol. Aethyljodid (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 339). — $[C_9H_{13}(C_2H_5)N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, zugespitzte Prismen. Kaum löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser.

Chlorkyanconiin $C_9H_{13}ClN_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxykyanconiin mit PCl_5 (MEYER, *J. pr.* [2] 22, 273). $C_9H_{14}N_2O + PCl_5 = C_9H_{13}ClN_2 + HCl + POCl_3$. Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, erhitzt den Rückstand auf 140 bis 160°, giebt dann Wasser und überschüssige Soda hinzu und schüttelt mit Aether aus. — Hellgelbes, unangenehm riechendes, nicht unzersetzt siedendes Oel. Sehr schwache Base; die Salze werden schon durch Wasser zersetzt. Wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen, mit alkoholischem Kali entsteht aber leicht Aethoxylkyanconiin. Liefert, beim Behandeln mit Zn und HCl, Kyanconiin und Hydrokyanconiin. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 220° zum Theil wieder in Kyanäthin übergeführt. Entwickelt mit H_2SO_4 viel Salzsäure und löst sich unter Bildung einer chlorhaltigen Base, welche beim Behandeln mit Zn und HCl in Oxykyanconiin übergeht.

Oxykyanconiin $C_9H_{14}N_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Kyanäthin mit überschüssiger Salzsäure (von 30%) auf 180—190° (MEYER, *J. pr.* [2] 22, 267; 26, 342). $C_9H_{15}N_3 + H_2O = C_9H_{14}N_2O + NH_3$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Kyanäthin (M., *J. pr.* [2] 26, 342). Man fällt die saure Lösung mit NH_3 und krystallisirt die freie Base aus Wasser um. — Glänzende Nadeln (aus Wasser), lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Sublimirt fast unzersetzt in Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 25° in 133 Thln. Wasser und bei 18° in 12,4 Thln. Alkohol (von 90%). Wenig löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Reagirt neutral; die Salze reagiren sauer. Sehr leicht löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Verbindet sich mit Aethyljodid und Acetylchlorid, wird aber von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht angegriffen. Wird in alkalischer Lösung von $KMnO_4$ zu NH_3 und Propionsäure oxydirt. Giebt mit PCl_5 eine Base $C_9H_{13}ClN_2$. Liefert, in schwefelsaurer Lösung, mit Brom ähnliche Produkte wie Kyanäthin, nämlich NH_3, Propionsäure, ein Oel, aus welchem Dimethylbernsteinsäure erhalten werden kann, und wahrscheinlich Bromoxykyanconiin. Beim Bromiren in alkalischer Lösung entstehen aber andere Produkte. Beim Schmelzen mit Kali wird vorzugsweise Propionsäure gebildet und daneben Essigsäure und KCN.

$Ag.C_9H_{13}N_2O$. Mikrokrystallinischer Niederschlag; kaum löslich in Wasser, löslich in NH_3 und in HNO_3. — $C_9H_{14}N_2O.HCl$. Krystallpulver. — $(C_9H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_9H_{14}N_2O.HNO_3$. Monokline Prismen. — Dioxalat $C_9H_{14}N_2O.C_2H_2O_4$. Schiefrhombische Säulen.

Verbindung mit Acetylchlorid $C_9H_{14}N_2O.C_2H_3O.Cl$. *Bildung.* Oxykyanconiin

verbindet sich rasch mit Acetylchlorid (MEYER). — Krystallpulver; wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Methyloxykyanconiin $C_{10}H_{16}N_2O = C_9H_{13}(CH_3)N_2O$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Oxykyanconiin mit $2^1/_2$ Thln. Methyljodid auf 150° (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 348). Man zerlegt das Salz durch Natron und nimmt die freie Base in Aether auf. Entsteht leichter aus Oxykyanconiin, Kali, Alkohol und Methyljodid. — Nadeln. Schmelzp.: 76,5°; Siedep.: 275—276°. Mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Schmeckt intensiv bitter. 1 Thl. löst sich bei 18° in 12—13 Thln. Wasser; die Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Wird aus der wässerigen Lösung durch Natron gefällt. Reagirt sehr schwach alkalisch. Verbindet sich nicht mit Ag_2O.

$C_{10}H_{16}N_2O.HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln. — $(C_{10}H_{16}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Prismen. — $C_{10}H_{16}N_2O.HJ$. Krystalle.

Aethyloxykyanconiin $C_{11}H_{18}N_2O = C_9H_{13}(C_2H_5)N_2O$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht aus Oxykyanconiin und C_2H_5J (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 350). — Krystalle. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 267—268°. Löslichkeit wie bei Methyloxykyanconiin. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl nicht verändert.

$C_{11}H_{18}N_2O.HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. Glänzende, feine Nadeln. — $(C_{11}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

Aethylenoxykyanconiin $C_{20}H_{30}N_4O_2 = (C_9H_{13}N_2O)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Das Hydrobromid dieser Base entsteht aus Oxykyanconiin und Aethylenbromid bei 170° (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 351). — Nädelchen. Schmelzp.: 153,5°. 1 Thl. löst sich bei 24° in 10200 Thln. Wasser. — $C_{20}H_{30}N_4O_2.2HCl.PtCl_4$. Monokline (?) Prismen; schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{12}H_{18}N_2O_3 = C_9H_{13}N_2O.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxykyanconiin und Chlorameisensäureäthylester (MEYER, *J. pr.* [2] 30, 121). Die gebildete Verbindung wird durch Benzol ausgezogen, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Flüssig. Kaum löslich in Wasser. Wird durch koncentrirte Mineralsäuren zerlegt in CO_2 und Oxykyanconiin.

Methoxylkyanconiin $C_{10}H_{16}N_2O = C_9H_{13}N_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Chlorkyanconiin und Natriummethylat (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 353). — Flüssig. Siedep.: 225°. Kaum löslich in Wasser.

Aethoxylkyanconiin $C_{11}H_{18}N_2O = C_9H_{13}N_2.OC_2H_5$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Chlorkyanconiin mit alkoholischem Kali (MEYER, *J. pr.* [2] 22, 276). — Flüssig. Siedep.: 229—231°. Riecht nach Kräutern. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210° in Aethylchlorid und die Base $C_9H_{14}N_2O$. Die Salze sind meist amorph. — $(C_{11}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Oktaëder.

Trichloroxykyanconiin $C_9H_{11}Cl_3N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Trichlorkyanäthin (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 163). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 132°. Wird von rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200° in Oxykyanconiin umgewandelt. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{10}Cl_4N_2$ (?), aus welchem Vitriolöl wieder Trichloroxykyanconiin erzeugt.

Bromoxykyanconiin $C_9H_{13}BrN_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Bromkyanäthin (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 357). Beim Erhitzen von Bromkyanäthin mit rauchender Salzsäure auf 200° (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 156). $C_9H_{14}BrN_3 + H_2O = C_9H_{13}BrN_2O + NH_3$. — Seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Weingeist. Leicht löslich in Alkalien; wird aus alkalischen Lösungen durch CO_2 gröfstentheils ausgefällt. Löslich in koncentrirten Säuren und daraus durch Wasser fällbar. — $Ag.C_9H_{12}BrN_2O$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Bromoxykyanconiin mit $AgNO_3$ und etwas NH_3. Kaum löslich in Wasser. Wenig beständig.

Tribromoxykyanconiin $C_9H_{11}Br_3N_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Tribromkyanäthin (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 160). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Jodoxykyanconiin $C_9H_{13}JN_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine abgekühlte, eisessigsaure Lösung von Jodkyanäthin (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 168). Man verdünnt die Lösung mit Wasser und fällt mit Natron. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, in Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure oder durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180° in Oxykyanconiin übergeführt.

Dioxykyanconiin $C_9H_{14}N_2O_2 = C_9H_{12}N_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Aethyläthers (s. u.) mit überschüssiger koncentrirter Salzsäure auf 180—200° (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 154). Man verdampft das Gemenge, versetzt den Rückstand mit Wasser und

schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 151°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. — $Ag.C_9H_{13}N_2O_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus der salpetersauren Lösung des Dioxykyanconiins und $AgNO_3$. Scheidet sich aus der Lösung in heifsem, verdünntem Alkohol krystallinisch aus.

Methyläther $C_{10}H_{16}N_2O_2 = C_9H_{12}N_2(OH).OCH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Eisessiglösung von Methoxylkyanäthin (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 155). $C_9H_{14}N_3.OCH_3 + H_2O = C_9H_{12}N_2(OH).OCH_3 + NH_3$. Man verdunstet die Lösung, übersättigt den Rückstand mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt neutral. — $Ag.C_{10}H_{15}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Flockiger Niederschlag. Schmilzt in heifsem Wasser zu einer harzigen Masse, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Aethyläther $C_{11}H_{18}N_2O_2 = C_9H_{12}N_2(OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethoxylkyanäthin mit salpetriger Säure (RIESS, *J. pr.* [2] 30, 150). — Krystallinisch. Schmelzp.: 51°. Die kalte, wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen. — $Ag.C_{11}H_{17}N_2O_2$. Niederschlag.

Hydrokyanconiin $C_{18}H_{30}N_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Kyanconiin, beim Behandeln von Chlorkyanconiin mit Zink und Salzsäure (MEYER). — Die freie Base ist sehr unbeständig und wird sehr leicht zu Kyanconiin oxydirt. Sie reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Schon beim Destilliren der Base wird, unter theilweiser Zersetzung, Kyanconiin gebildet (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 342).

$C_{18}H_{30}N_4.2Zn(OH)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinisch. — $C_{18}H_{30}N_4.2HCl.ZnCl_2$. Rhombische(?) Blättchen.

Kyanmethäthin $C_8H_{13}N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von 10 Thln. eines Gemenges aus 1 Mol. Methylcyanid und 2 Mol. Aethylcyanid mit 1 Thl. Natrium (RIESS, E. MEYER, *J. pr.* [2] 31, 112). Man destillirt die freien Nitrile ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol und dann aus Benzol um.

Glänzende, rhombische Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 165,5°. Sublimirt schon unter 100°. Löslich in 37 Thln. Wasser von 20°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. — $(C_8H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_8H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$. Gelbe Blättchen. — $(C_8H_{13}N_3)_2.AgNO_3$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Löst sich ziemlich leicht in heifsem, verdünntem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Bromkyanmethäthin $C_8H_{12}BrN_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Kyanmethäthin in HBr mit 1 Mol. Brom und Fällen der Lösung mit Natron (RIESS, MEYER, *J. pr.* [2] 31, 114). — Rhombische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 155°. Reichlich löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol.

Substitutionsprodukte des Propionitrils. **α-Chlorpropionitril** $C_3H_4ClN = CH_3.CHCl.CN$. *Bildung.* Aus α-Chlorpropionamid und P_2O_5 (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592). — Die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 121—122°.

α_2-Dichlorpropionitril $C_3H_3Cl_2N = CH_3.CCl_2.CN$. *Bildung.* Beim Chloriren von Propionitril entsteht sofort das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen (OTTO, *A.* 116, 195; 132, 181). Auch bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid entsteht aus Propionitril sofort Dichlorpropionitril. Bei der Destillation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

Das flüssige Dichlorpropionitril siedet bei 105° (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1593); spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es Dichlorpropionsäureester, mit wässeriger Schwefelsäure freie Dichlorpropionsäure. Beim Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (B., O., *B.* 10, 2040).

Das feste Dichlorpropionitril $(C_3H_3Cl_2N)_x$ entsteht in um so gröfserer Menge, je niedriger die Temperatur beim Chloriren war. Es krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Tafeln oder Säulen. Schmelzp.: 73,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 Thln. absolutem Alkohol bei 26°. Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässeriger Schwefelsäure geht es in α_2-Dichlorpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 263).

α-Brompropionitril $CH_3.CHBr.CN$. Propionitrilbromid $CH_3.CH.CN.Br_2$ (S. 1156) ist als Brompropionitrilhydrobromid zu betrachten. Mit Wasser erzeugt es Dimonobrompropionamid $(C_3H_4BrO)_2NH$ (ENGLER, *A.* 142, 71). Dieses bildet Nadeln; Schmelzp.: 148°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es zersetzt.

α-Amidopropionitril $C_3H_6N_2 = CH_3.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Versetzt man eine

Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentriger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1 : 3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines α-Amidopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 121).

Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Imidopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl und Alanin. — $C_3H_6N_2.HCl$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässerigen Lösung dieser Verbindung $PtCl_4$ und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung $(C_3H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ erhalten.

α-Imidopropionitril $C_6H_9N_3 = NH[CH(CH_3).CN]_2$. *Bildung.* Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) bis zur sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges α-Amidopropionitril $C_3H_6N_2$, das dann in nadelförmiges Imidopropionitril übergeht (PASSAVANT, ERLENMEYER, *A.* 200, 126). $2C_3H_6N_2 = C_6H_9N_3 + NH_3$. — *Darstellung.* Gleiche Moleküle pulverisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das kalt gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) koncentrirter Salzsäure überstäubt. Man giefst vom Chlorkalium ab und zieht das gebildete Imidopropionitril mit Aether aus (URECH, *B.* 6, 1115). — Nadeln; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.: 68°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Silberlösung bewirkt, nur in der Wärme, einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist, in der Kälte, ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure in Ammoniak und Dilaktamidsäure (P., E.). Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein (URECH). $C_6H_9N_3 + 4H_2O = NH_3 + 2C_3H_7NO_2$. — $C_6H_9N_3.HCl$ wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von α-Imidopropionitril in absolutem Alkohol (P., E.). Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Nitroso-α-Imidopropionitril $C_6H_8N_4O = N(NO)[CH(CH_3).CN]_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässerige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung von Imidopropionitril (PASSAVANT, ERLENMEYER, *A.* 200, 131). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Aldehyd und Blausäure.

4. Butyronitrile C_4H_7N. 1. Propylcyanid $CH_3.CH_2.CH_2.CN$. Siedep.: 118,5°; spec. Gew. = 0,795 bei 12,5° (DUMAS, *A.* 64, 334).

γ-Chlorbutyronitril $C_4H_6ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus γ-Chlorpropylbromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ und alkoholischem KCN (HENRY, *Bl.* 45, 341). — Flüssig. Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 1,1620 bei 10°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

2. Isopropylcyanid $(CH_3)_2.CH.CN$. Siedep.: 107—108° (LETTS, *B.* 5, 669).

α-Amidoisobutyronitril $C_4H_8N_2 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN$. *Bildung.* Aus Acetonhydrocyanid und alkoholischem Ammoniak (s. α-Amidoisobuttersäure S. 963) (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1971). — Leicht löslich in Wasser.

5. Valeriansäurenitrile C_5H_9N. 1. Butylcyanid (normales) $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. Siedep.: 140,4° (kor. bei 739,3 mm); spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 171).

2. Isobutylcyanid $(CH_3)_2.CH.CH_2.CN$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, *A.* 59, 15) oder Caseïn (GUCKELBERGER, *A.* 64, 76) mit Chromsäure. Aus isovaleriansaurem Ammoniak oder Isovaleramid und P_2O_5 (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). Beim Einwirken von Chlor auf Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 228). — *Darstellung.* 300 g Isobutyljodid, 98 g KCN, 98 g Weingeist und 25 g H_2O werden drei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, HELL, *A.* 160, 266). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 0,8227 bei 0°; = 0,8069 bei 20° (E., H.). Siedep.: 129,3—129,5° bei 764,3 mm; spec. Gew. = 0,6921 bei 129°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 567).

α-Amidoisovaleronitril $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CN$ s. Isobutyraldehyd S. 773.

3. Trimethylcarbinolcyanid $(CH_3)_3.C.CN$. *Bildung.* 110 Thle. $Hg(CN)_2.2KCN$, 100 Thle. tertiäres $C_4H_9.J$ und 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben zwei bis drei Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann setzt man Wasser zu und destillirt aus dem Paraffinbad (BUTLEROW, *A.* 170, 154). — Krystallinische Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

6. Nitrile $C_6H_{11}N$. 1. Capronitril (Isoamylcyanid) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus KCN und Isoamylchlorid (oder isoamylschwefelsaurem Salz) oder Oxalsäurediisoamylester (BALARD, *A.* 52, 313). — Siedep.: 155° (WÜRTZ, *A.* 105, 296). Spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 302). Siedep.: 154° bei 762,1 mm; spec. Gew. = 0,6861 bei 154°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 568). — $2C_6H_{11}N.TiCl_4$. — $2C_6H_{11}N.SnCl_4$. — $C_6H_{11}N.SbCl_5$ (HENKE, *A.* 106, 284).

2. Dimethyläthylcarbinolcyanid $(CH_3)_2.C(C_2H_5).CN$. *Bildung.* Aus Dimethyläthylcarbinoljodid und $Hg(CN)_2.2KCN$ (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). — Siedep.: 128—130°.

7. Oenanthsäurenitril (Normalhexylcyanid) $C_7H_{13}N = C_6H_{13}.CN$. *Bildung.* Aus Oenanthsäure und KSCN (MEHLIS, *A.* 185, 368). — Siedep.: 175—178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22°.

8. Caprylsäurenitril $C_8H_{15}N = C_7H_{15}.CN$. *Bildung.* Aus caprylsaurem Ammoniak und P_2O_5 (FELLETAR, *J.* 1868, 634). — Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 0,8201 bei 13,3° (F.). Siedep.: 198—200° (HOFMANN, *B.* 17, 1410).

α-Amidocaprylsäurenitril $C_8H_{16}N_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Entsteht, neben Imidocaprylnitril, aus Oenantholammoniak und HCN (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 125). — *Darstellung.* Man schüttelt in einem Stöpselglase 90 g Oenantholammoniak mit 160 g zwanzigprocentiger Blausäure. Nach sechs bis acht Minuten wird abgekühlt und die wässerige Schicht von der öligen getrennt. Man schüttelt hierauf das Oel mit 160 g fünfprocentiger HCl, lässt die salzsaure Lösung abfliefsen und schüttelt das Oel nochmals mit 100 g HCl. Das nicht gelöste Oel ist Imidocaprylonitril. Aus der salzsauren Lösung entfernt man suspendirtes Imidonitril durch Ausschütteln mit Aether und neutralisirt dann genau mit NH_3. Es fällt ein Oel heraus, das man in Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und dann mit HCl-Gas behandelt. Hierdurch wird salzsaures Amidocaprylonitril gefällt, aus welchem durch NH_3 das freie Amidonitril abgeschieden werden kann. — Eigenthümlich riechendes Oel, wird bei —5 bis —6° fest, aber bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit koncentrirter HCl auf 70—80° geht es in Amidocapryloamid und beim Kochen damit in freie Amidocaprylsäure über. Zerfällt beim Aufbewahren in NH_3 und Imidocaprylonitril. — $C_8H_{16}N_2.HCl$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. — $(C_8H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

9. Nitrile $C_9H_{17}N$. 1. Pelargonsäurenitril $CH_3(CH_2)_7.CN$. *Bildung.* Aus (Normal-) Oktyljodid und KCN bei 180° (EICHLER, *B.* 12, 1888). — Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 0,786 bei 16°.

2. Isopelargonsäurenitril $CH_3.CH(C_6H_{13}).CN$. *Bildung.* Aus dem Jodid des Methylhexylcarbinols und KCN (FELLETAR, *Z.* 1868, 665). — Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 0,8187 bei 14°.

10. Lauronitril $C_{12}H_{23}N = C_{11}H_{23}.CN$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Laurinamid mit ½ Thl. P_2O_5 und destillirt das Produkt im Vakuum (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1729). — Schmelzp.: +4°. Riecht charakteristisch. Siedep.: 198° bei 100 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8350 bei 4° (flüssig), = 0,8273 bei 15°, = 0,7675 bei 98,5°.

11. Myristonitril $C_{14}H_{27}N = C_{13}H_{27}.CN$. *Darstellung.* Aus Myristinamid und P_2O_5 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.: 19°. Siedep.: 226,5° bei 100 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8281 bei 19° (flüssig), = 0,8241 bei 25°, = 0,7724 bei 99°.

12. Palmitonitril $C_{16}H_{31}N = C_{15}H_{31}.CN$. *Darstellung.* Aus Palmitinamid und P_2O_5 (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 31°. Siedep.: 251,5° bei 100 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8224 bei 31° (flüssig), = 0,8186 bei 40°, = 0,7761 bei 98,9°.

13. Cetylcyanid $C_{17}H_{33}N = C_{16}H_{33}.CN$. Schmilzt bei 53° (KÖHLER, *J.* 1856, 579). Krystallinisch (BECKER, *A.* 102, 213); flüssig (HEINTZ, *J.* 1857, 445).

14. Stearonitril $C_{18}H_{35}N = C_{17}H_{35}.CN$. *Darstellung.* Aus Stearinamid und P_2O_5

(KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.: 41°. Siedep.: 274,5° bei 100 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8178 bei 41° (flüssig), = 0,8149 bei 45°, = 0,7790 bei 99,2°.

15. **Myricylcyanid** $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61}.CN$. Amorph; Schmelzp.: 75° (PIEVERLING, *A.* 183, 357).

B. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$.

Crotonsäurenitril (Allylcyanid) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$. *Bildung.* Aus Allyljodid und KCN (CLAUS, *A.* 131, 58; RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 105). Bei der Gährung des rohen myronsauren Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myronsauren Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlages mit H_2S. Durch Stehen von Senföl (Allylrhodanid) mit Wasser (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 272). Bleibt Allylchlorid mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45%) vier Wochen lang stehen, so bilden sich Allylcyanidalkoholat, Propylencyanid $CH_3.CH(CN).CH_2(CN)$, Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Triallylamin $(C_3H_5)_3N$. Mit wässerigem Cyankalium und Allylchlorid entstehen, in der Kälte, nur Allylcyanid und Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2053). — Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 119° (kor.); spec. Gew. = 0,8491 bei 0°; = 0,8351 bei 15° (R., T.); = 0,8398 bei 12,8°/0° (W., K.). Bleibt Allylcyanid mit rauchender Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt man es aber ein bis zwei Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 50—60°, so entsteht Chlorbuttersäure (PINNER). Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Allylcyanid und Alkohol entsteht salzsaurer β-Chlorbutyrimidoäthyläther $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$.

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf KCN sollte das Nitril der β-Crotonsäure entstehen. $CH_2:CH.CH_2J + KCN = CH_2:CH.CH_2.CN + KJ$. Es tritt daher bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein. $CH_2:CH.CH_2.CN = CH_3.CH:CH.CN$. Es ergiebt sich dies nicht nur aus dem Umstande, dass das Allylcyanid durch Alkalien in α-Crotonsäure übergeht, sondern auch aus dem Verhalten des Allylcyanids gegen Oxydationsmittel. Durch Chromsäure wird Allylcyanid, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydirt; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Allyljodid und Allylalkohol liefern aber bei der Oxydation keine Essigsäure, sondern nur CO_2 und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 386). Nach PINNER (*B.* 12, 2056) kommt dem Allylcyanid die Formel $CH_2:CH.CH_2.CN$ zu, und findet bei der Einwirkung von Kalilauge und Salzsäure keine Umlagerung statt, sondern die gebildete Crotonsäure $CH_2:CH.CH_2.CO_2H$ nimmt im Momente des Freiwerdens HCl, resp. H_2O, auf und bildet β-Chlorbuttersäure $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ und β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, welche sich weiter zerlegen. Die β-Chlorbuttersäure zerfällt in der That leicht in HCl und Crotonsäure $CH_3.CH:CH.CO_2H$.

Allylcyanidalkoholat (β-Aethoxylbuttersäurenitril) $C_6H_{11}NO = C_4H_5N.C_2H_6O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von Allyljodid mit KCN und Alkohol (RINNE, *B.* 6, 389). — Siedep.: 173—174°. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol, Crotonsäure und NH_3; aber beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure in NH_3 und β-Aethoxylbuttersäure.

Allylcyanidallylalkoholat $C_4H_5N.3C_3H_5.OH$. *Bildung.* Aus Allylchlorid C_3H_5Cl, KCN und Allylalkohol (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 401). — Siedep.: 95—96°.

α-Chlorcrotonsäurenitril $C_4H_4ClN = CH_3.CH:CCl.CN$. *Bildung.* Aus α-Chlorcrotonsäureamid und P_2O_5 (SARNOW, *A.* 164, 104). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedep.: 136°.

C. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Campholensäurenitril $C_{10}H_{15}N = C_9H_{15}.CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Campheroxim $C_{10}H_{17}NO$ mit Acetylchlorid (NÄGELI, *B.* 16, 2981). — Flüssig. Siedep.: 216—218°. Unlöslich in Säuren, löslich in Aether. Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert, auch nicht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (NÄGELI, *B.* 17, 806). Wandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge erst in das Amid und dann in das Kaliumsalz der Campholensäure um. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu $C_{10}H_{18}N_2O$. Liefert mit Zn + HCl die Base $C_{10}H_{19}N$. Verbindet sich mit salzsaurem Anilin, bei 220°, zu der Base $C_{17}H_{24}N_2$.

Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren einer alkoholischen Lösung von Campholensäurenitril mit Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, ZÜRRER, *B.* 17, 2070).

Man fällt die Lösung mit Wasser, giebt HCl hinzu, filtrirt die saure Lösung, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und leitet CO_2 ein. — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 101°. Löslich in Alkalien und Säuren.

D. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_3$.

1. Kohlensäurenitril. Das Cyanamid $CN.NH_2 = CO_3(NH_4)_2 - 3H_2O$ kann als das Nitril der Kohlensäure betrachtet werden.

2. Glykoläthyläthersäurenitril $C_4H_7NO = C_2H_5O.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Amid $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$ und P_2O_5 (HENRY, *B.* 6, 260). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134—135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 bei 6°, = 0,9093 bei 20° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem HBr eine in Aether unlösliche, krystallisirte Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

Dichlorglykolmethyläthersäurenitril (Dichlormethoxylacetonitril) $C_3H_3Cl_2NO = CH_3O.CCl_2.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von koncentrirtem, aber noch flüssigem Natriummethylat in ein Gemisch aus 2 Mol. Trichloracetonitril und 1 Mol. Methylalkohol (H. BAUER, *A.* 229, 168). Man fällt mit Aether, leitet in das Filtrat CO_2 und fraktionnirt die abfiltrirte Lösung. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148 bis 149° bei 732 mm; spec. Gew. = 1,3885 bei 15°. Aeufserst wenig löslich in Wasser, aufserordentlich leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff wird Trichloracetamid gebildet. I. $CH_3O.CCl_2.CN + HBr = CH_3Br + OH.CCl_2.CN$. — II. $OH.CCl_2.CN = HCl + Cl.CO.CN$. — III. $OH.CCl_2.CN + HCl = CCl_3.CO.NH_2$. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort die Bildung von Trichloressigsäuremethylester. — $C_3H_3Cl_2NO.PtCl_4$. Morgenrother, pulveriger Niederschlag.

Ein polymeres Nitril $C_3H_3Cl_2NO$ entsteht bei längerem Aufbewahren von Dichlorglykolmethyläthersäurenitril (BAUER). Es bildet schwer lösliche Würfel, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

Dichlorglykoläthyläthersäurenitril (Dichloräthoxylacetonitril) $C_4H_5Cl_2NO = C_2H_5O.CCl_2.CN$. *Bildung.* Wie bei der homologen Methylverbindung $CH_3O.CCl_2.CN$ (BAUER, *A.* 229, 171). — Flüssig. Siedep.: 160—161,5°; spec. Gew. = 1,3394 bei 15,5°. Verhält sich gegen HBr wie die Methylverbindung. Wird von Natriumäthylat $C_2H_5O.Na$, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° entsteht zunächst das Nitril $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ und dann $(C_2H_5O)_3.C.CN$. — $C_4H_5Cl_2NO.PtCl_4$.

Bildet sehr leicht eine polymere Verbindung, die in Würfeln krystallisirt und bei 171° unter Zersetzung schmilzt.

Dichlorglykolpropyläthersäurenitril (Dichlorpropoxylacetonitril) $C_5H_7Cl_2NO = C_3H_7O.CCl_2.CN$. *Bildung.* Wie bei der homologen Methylverbindung (BAUER, *A.* 229, 172). — Flüssig. Siedep.: 182—184°; spec. Gew. = 1,2382 bei 15,5°. — $C_5H_7Cl_2NO.PtCl_4$. Orangerothe Krystalle.

Dichlorglykolisobutyläthersäurenitril (Dichlorisobutoxylacetonitril) $C_6H_9Cl_2NO = C_4H_9O.CCl_2.CN$. Flüssig. Siedep.: 195—197°; spec. Gew. = 1,2226 bei 15,5° (BAUER, *A.* 229, 175). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas erfolgt sofort Spaltung in Isobutylchlorid und Trichloracetamid.

3. Milchsäurenitrile C_3H_5NO. 1. α-Aethylidenmilchsäurenitril (Aldehydhydrocyanid) $CH_3.CH(OH).CN$. *Darstellung.* Gleiche Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben zehn bis zwölf Tage bei 20—30° stehen (SIMPSON, GAUTIER, *Z.* 1867, 660). — Beibt bei —21° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 182—184°. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Kalilauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure in Salmiak und Milchsäure.

Trichlormilchsäurenitril (Chloralhydrocyanid) $C_3H_2Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).CN$. *Bildung.* Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, *B.* 5, 151; PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 77). — *Darstellung.* Man lässt die Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 1 Thl. Blausäure (von 10—12 %) einen Tag lang stehen, digerirt dann mehrere Stunden lang am Kühler und verdunstet hierauf auf dem Wasserbade (PINNER, *B.* 17, 1997). — Krystallisirt aus CS_2 (oder Wasser) in dünnen, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 61°; siedet nicht unzersetzt bei 215—220° (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Körper in $CHCl_3$, CNH

und Ameisensäure. Koncentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure. Silbernitrat giebt erst beim Erwärmen einen Niederschlag von AgCN. Mit Ammoniak entsteht Dichloracetamid. $C_3H_2Cl_3NO + 3NH_3 = C_2HCl_2O.NH_2 + NH_4Cl + NH_4.CN$.

Verbindung $3C_2HCl_3O.CNH$. *Bildung.* Man vermischt eine gesättigte, wässerige Chloralhydratlösung mit wenig einer koncentrirten Cyankaliumlösung (CECH, *B.* 9, 1020). Entsteht auch, wenn man festes Chloralhydrat zu, unter Benzol befindlichem, Cyankalium bringt (WALLACH, *A.* 173, 297). — Krystallisirt aus Benzol oder Aether in Prismen. Schmelzp.: 123°. Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkohol entsteht bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemenge von KHO und absolutem Alkohol. Sublimirt zum Theil unzersetzt; zerfällt bei der Destillation in Chloral und Chloralid. Konzentrirte Säuren spalten Chloral ab.

Chloralacetylcyanid $C_5H_4Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O(C_2H_3O.CN) = CCl_3.CH(O.C_2H_3O).CN$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloralhydrocyanid mit $^2/_3$ Thl. Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1059). — Große rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 31°; siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge spaltet in der Kälte sehr langsam in Essigsäure, HCN und Chloral. Durch konc. H_2SO_4 wird es in der Kälte in das Amid der Acetyltrichlormilchsäure übergeführt. NH_3 erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einwirkung von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht Dichloressigester neben wenig Dichloracetamid.

Dibrommilchsäurenitril (Dibromaldehydhydrocyanid) $C_3H_3Br_2NO = C_2H_2Br_2O.HCN = CHBr_2.CH(OH).CN$. *Bildung.* Starke Blausäure verbindet sich beim Digeriren mit Dibromaldehyd zu einem Oele, das durch Alkalien in seine Komponenten zerlegt wird, durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure und NH_3 gespalten wird (PINNER, *A.* 179, 71).

Tribrommilchsäurenitril (Bromalhydrocyanid) $C_3H_2Br_3NO = C_2HBrO.HCN = CBr_3.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromalhydrat mit starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 73). — Prismen in Wasser leicht löslich. Wird durch Alkalien in Bromal und HCN zerlegt. Mit koncentrirter Salzsäure entsteht Tribrommilchsäure.

2. Hydrakrylsäurenitril (Aethylencyanhydrin) $OH.CH_2.CH_2.CN$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren von Aethylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei 50—60° (ERLENMEYER, *A.* 191, 273). — Flüssig. Siedep.: 220—222° bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei 15° 2,3 Thle. Unlöslich in CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in NH_4Cl, Hydrakrylsäure und Akrylsäure.

4. Nitrile der Säuren $C_4H_8O_3$.

β-Aethoxylbuttersäurenitril $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$. s. Allylcyanid S. 1164.

Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2.C(OH).CN$ s. Aceton S. 799.

Chloroxyisobuttersäurenitril (Chloracetonhydrocyanid) $C_4H_6ClNO = C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C(CH_2Cl,OH).CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ mit Alkohol und starker Blausäure (BISCHOFF, *B.* 5, 865). — In Wasser lösliches Oel, spaltet sich beim Destilliren in Chloraceton und HCl. Giebt an Natron Blausäure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

Dichloroxyisobuttersäurenitril (Dichloracetonhydrocyanid) $C_4H_5Cl_2NO = CH_3.C(CHCl_2,OH).CN$. *Bildung.* Durch längeres Digeriren von Dichloraceton mit starker Blausäure (BISCHOFF, *B.* 8, 1333). — Flüssig, zerfällt beim Sieden völlig in Dichloraceton und HCN. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in NH_3 und Dichloracetonsäure $C_4H_6Cl_2O_3$. — Beim Versetzen von Dichloraceton mit wässeriger KCN-Lösung scheidet sich sofort die Verbindung $2(C_3H_4Cl_2O).HCN$ ab, die aus Wasser in Krystallbüscheln anschießt (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531).

Chloroxybuttersäurenitril C_4H_6ClNO. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und wasserfreier Blausäure bei 120—150° (HÖRMANN, *B.* 12, 23). — Nicht destillirbare Flüssigkeit. Verkohlt oberhalb 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Mineralsäuren in NH_3 und eine syrupförmige Chloroxybuttersäure zerlegt.

5. Nitrile C_5H_9NO.

1. α-Methyl-α-Oxybuttersäurenitrl $C_2H_5.C(CH_3,OH).CN$. *Bildung.* Aus Methyläthylketon und wasserfreier Blausäure bei 70—80° (BÖCKING, *A.* 204, 18).

2. α-Oxyisovaleriansäurenitril $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CN$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von reinem Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure (LIPP, *A.* 205, 24). — Oel; bleibt bei — 17° flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei 0°. Fängt bei 135° zu sieden an und zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich

in 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oxyisovaleriansäureamid.

Trichlorvalerolaktinsäurenitril (Butyrchloralhydrocyanid) $C_5H_6Cl_3NO$ = $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Butyrchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure (PINNER, *A.* 179, 97). — Krystallisirt aus schwacher Salzsäure in Blättchen. Schmelzp.: 101–102°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim Digeriren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure $C_5H_7Cl_3O_3$. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in NH_4Cl, NH_4CN und β-Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488). Beim Erwärmen mit (5 Thln.) konc. H_2SO_4 entsteht das Amid der Trichlorvalerolaktinsäure $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von blausaurem Butyrchloral scheidet sich, nach einiger Zeit, ein Gemenge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktinimidoester ab.

Acetylderivat (Butyrchloralacetylcyanid) $C_7H_8Cl_3NO_2$ = $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(O.C_2H_3O).CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Blausäurebutyrchloral mit Acetylchlorid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1490). — Gelbliches Oel. Siedet unter Zersetzung bei 250—252°.

6. Nitrile $C_6H_{11}NO$.

1. α-Oxyisobutylessigsäurenitril (Isovaleraldehydhydrocyanid) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CN$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, *B.* 7, 1109). — Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich. Zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Mit Alkohol und Aether mischbar. Giebt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender HCl in NH_4Cl und α-Oxyisobutylessigsäure.

2. Diäthoxalsäurenitril $(C_2H_5)_2.C(OH).CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Diäthylketon mit Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1974). — Hellgelbe Flüssigkeit. Leichter als Wasser. Verbindet sich mit (1 Mol.) Ammoniak zum Nitril der Diäthylamidoessigsäure.

7. Nitril der Säuren $C_8H_{16}O_3$.

α-Oxycaprylsäurenitril (Oenantholhydrocyanid) $C_8H_{15}NO$ = $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CN$. *Bildung.* Man lässt gleiche Volume Oenanthol und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von HCl (spec. Gew. = 1,19) klar löst. Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 103). — Oel; spec. Gew. = 0,9048 bei 17°. Bleibt bei — 16° flüssig. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 110–115° in Oenanthol und HCN. Beim Behandeln mit Kalilauge, in der Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch. HCl, geht das Nitril in α-Oxycaprylsäureamid über.

E. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$.

Die Nitrile der Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$ sind identisch mit den Cyaniden $C_nH_{2n-1}O.CN$ der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Brenztraubensäurenitril $CH_3.CO.CN$ = Acetylcyanid. Man erhält diese Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ mit Cyansilber bei 100° im zugeschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säuren $C_nH_{2n}O_2$ und HCN gespalten werden (HÜBNER, *A.* 120, 334; 124, 315). Beim Behandeln mit HCl liefern sie erst die Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ und dann diese Ketonsäuren selbst.

1. Brenztraubensäurenitril (Acetylcyanid) $C_3H_3NO = CH_3.CO.CN$. Siedep.: 93° (HÜBNER). Geht bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure in Brenztraubensäure über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetyldicyanid $(C_2H_3O.CN)_2$ über.

Diacetyldicyanid. *Bildung.* Siehe Acetylcyanid (HÜBNER). Lässt sich leicht darstellen durch Uebergiefsen von je 32 g KCN mit 150—200 g Benzol und 50 g Essigsäureanhydrid. Man erhält das Gemisch fünf Stunden lang in gelindem Sieden und verdunstet dann die filtrirte Lösung. Der bald krystallinisch erstarrende Rückstand wird auf porösem Thon abgesogen und mit Wasserdämpfen destillirt (KLEEMANN, *B.* 18, 256). — Krystalle. Schmelzp.: 69°; Siedep.: 208–209°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Dampfdichte = 4,9—5,0 (ber. = 4,8). Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte,

Spaltung in NH_3, HCN und Essigsäure. Die gleiche Zerlegung bewirkt Salzsäure. Beim Erhitzen mit wässeriger Silbernitratlösung, im Rohr, auf 100° entsteht krystallisirtes Cyansilber.

Trichloracetylcyanid $C_3Cl_3NO = CCl_3.CO.CN$. *Bildung.* Aus dem Bromid $CCl_3.COBr$ und Cyansilber bei 100° (HOFFERICHTER, *J. pr.* [2] 20, 196). — *Darstellung.* Man kocht äquivalente Mengen $CCl_3.COBr$ und $Hg(CN)_2$ und fraktionnirt das Produkt (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1936). — Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 121—122° (C., A.); spec. Gew. = 1,559 bei 15°. Wird von Wasser heftig zersetzt in HCN und Trichloressigsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge langsam zersetzt unter Bildung von NH_3 und KCN. Mit koncentrirter Salzsäure entsteht erst das Amid und dann die freie Isotriglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$.

Polymeres Cyanid $(CCl_3.CO.CN)_x$. *Bildung.* Aus Trichloracetylbromid und Cyansilber bei 150°, neben dem normalen Cyanid (HOFFERICHTER). — Große, quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Aetheralkokol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Entwickelung von Blausäure.

Bromacetylcyanid $C_3H_2BrNO = CH_2Br.CO.CN$. *Bildung.* Aus AgCN und $C_2H_2BrO.Br$ entstehen die beiden isomeren Körper $C_2H_2(CN)O.Br$ und $C_2H_2BrO.CN$. In $CHCl_3$ oder Aether ist der Letztere erheblich löslicher (HÜBNER, *A.* 131, 68). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 77—79°. Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in HCN und Bromessigsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

2. Nitrile C_4H_5NO. 1. Aethenylglykolsäure-Nitril $CH_2:CH.CH(OH).CN$. *Bildung.* Man übergießt 100 g pulverisirtes Cyankalium mit der (über $CaCl_2$ entwässerten) Lösung von 60 g Akroleïn in ½ l Aether und gießt allmählich 90 g Eisessig hinzu. Erhitzt sich das Gemisch hierbei zu stark, so muss man abkühlen. Bemerkt man schließlich, nach dem Verdunsten einer Probe der ätherischen Lösung, noch Akroleïngeruch, so muss nochmals KCN und die äquivalente Menge Eisessig zugesetzt werden. Dann wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und destillirt. Das in der wässerigen Lösung gelöste Nitril gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (LOBRY, *R.* 4, 223). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destilliren, sogar im Vakuum. Wird von kalter Salzsäure in NH_3 und Aethenylglykolsäure zerlegt.

2. Propionylcyanid $C_4H_5NO = C_2H_5.CO.CN$. Siedep.: 108—110° (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121).

Dipropionyldicyanid $(C_3H_5O.CN)_2$. *Bildung.* Durch Polymerisation von Propionylcyanid (CLAISEN, MORITZ). Entsteht auch aus Propionylbromid und Cyansilber, in Gegenwart von Aether (LOBRY, *R.* 3, 390). — Dickflüssig; Siedep.: 210—213° (CLAISEN, MORITZ). Lange Prismen; Schmelzp.: 59°; Siedep.: 200—210° (LOBRY). Dampfdichte = 5,4—5,8 (ber. = 5,7). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn.

3. Epicyanhydrin $(C_4H_5NO)_2 = (CH_2.CH.CH_2.CN)_2$ (?) [mit O-Brücke zwischen CH_2 und CH]. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin und KCN (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 1, 82). — Breite Prismen. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Wird von Säuren in NH_3 und Epihydrincarbonsäure zerlegt.

3. Butyrylcyanide $C_5H_7NO = C_4H_7O.CN$. 1. Normalbutyrylcyanid. Siedep.: 133 bis 137° (MORITZ, *Soc.* 39, 16).

Dibutyryldicyanid $(C_4H_7O.CN)_2$. Siedep.: 232—235°. Sehr leicht zersetzbar (M.).

2. Isobutyrylcyanid. Siedep.: 117—120° (MORITZ, *Soc.* 39, 13).

Diisobutyryldicyanid $(C_4H_7O.CN)_2$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 226—228°. Spec. Gew. = 0,96 (MORITZ). Sehr giftig. Giebt mit HCl, in der Wärme, Isobutyrylameisensäure. Mit kalter Salzsäure entstehen zwei amorphe, stickstoffhaltige Substanzen, die bei 187—188° und bei 207—208° schmelzen, und von denen nur die bei 187° schmelzende sich in Soda löst.

4. Isovalerylcyanid $C_6H_9NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CN$. Siedep.: 145—150°. Zerfällt durch Zink und verdünnte Schwefelsäure in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, *A.* 131, 74).

F. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$.

Brenzschleimsäurenitril $C_5H_3NO = C_4H_3O.CN$. *Bildung.* Aus Brenzschleimsäureamid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 227) oder mit P_2O_5 (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 14,

1058). — Schwach nach Benzonitril riechende Flüssigkeit. Siedep.: 146—148°. Unlöslich in Wasser; schwerer als Wasser. Wird von $Zn + H_2SO_4$ zu Furfurylamin reducirt.

G. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_4$.

Chlordiäthoxylacetonitril $C_6H_{10}ClNO_2 = (C_2H_5O)_2.CCl.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloräthoxylacetonitril $C_2H_5O.CCl_2.CN$ mit 1 Mol. Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° (H. BAUER, *A.* 229, 176). — Flüssig. Siedep.: 159,5—161,5°.

Chlordipropoxylacetonitril $C_8H_{14}ClNO_2 = (C_3H_7O)_2.CCl.CN$. *Bildung.* Analog der homologen Aethylverbindung $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ (BAUER, *A.* 229, 178). — Flüssig. Siedep.: 199—202°.

H. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$.

Die Nitrile $C_nH_{2n}(CN)_2$ der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ sind bis jetzt (aufser dem Cyan) noch nicht aus den Ammoniaksalzen durch Wasserentziehung dargestellt worden. Man erhält sie nur durch doppelte Umsetzung aus den Bromiden $C_nH_{2n}.Br_2$ mit KCN. Die Cyanderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ können als Halbnitrile (oder Nitrilosäuren) der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ aufgefasst werden, insofern nur die Hälfte des Carboxyls der Säure $C_nH_{2n-2}O_4$ gegen Cyan ausgewechselt ist, und dieselben, beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, in NH_3 und die Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ zerfallen. Cyanessigsäure $CH_2.CN.CH_2.CO_2H + 2H_2O = NH_3 + CO_2H.CH_2.CO_2H$ (Malonsäure). Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium gehen die Nitrile $C_nH_{2n}(CN)_2$ in Basen $C_nH_{2n+4}N_2$ über.

1. Oxalsäurenitril (Cyan) $(CN)_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (GAY-LUSSAC, *Gilberts' Annalen* [1816] 53, 139). Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (MORREN, *J.* 1859, 34). Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat. Bei der Bildung von Cyan wird Wärme gebunden (BERTHELOT, *Bl.* 32, 385). — *Darstellung.* Getrocknetes und zerriebenes Cyanquecksilber wird geglüht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. Da die Bildungswärme des Quecksilbercyanids eine sehr erhebliche ist, so verlangt die Zerlegung desselben in Hg und $(CN)_2$ eine hohe Temperatur. Erleichtert wird diese Zerlegung durch das gleichzeitige Entstehen von Paracyan, weil die Bildung dieses Körpers aus Cyan von einer Wärmeentwickelung begleitet ist. Mischt man nun dem Quecksilbercyanid Sublimat bei, so erfolgt die Zersetzung schon bei schwachem Erwärmen. Der Prozess $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2$ ist nämlich von einer (geringen) Wärmeentwickelung begleitet (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 390). Um aus Cyankalium alles Cyan auszutreiben, giefst man die koncentrirte wässerige Lösung von 1 Thl. KCN allmählich in eine Lösung von 2 Thln. Kupfervitriol in 4 Thln. Wasser und erhitzt schliefslich. Hierbei entweicht Cyan. Das gefällte Kupfercyanür zerlegt man, nach dem Abfiltriren und Waschen, durch wenig überschüssige Eisenchloridlösung (spec. Gew. = 1,26) oder durch Vermischen mit Braunstein und Essigsäure und Erwärmen (G. JACQUEMIN, *A. ch.* [6] 6, 140). Wendet man nicht absolut reines Cyankalium an, so ist dem Cyan CO_2 beigemengt. — Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) = 1,804 (THOMSON). Wird durch Druck (FARADAY, DAVY, *Berz. Jahresb.* 4, 57) oder Abkühlung auf — 20,7° (BUNSEN, *A.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei + 15° unter einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des kondensirten Cyans: BUNSEN. Spec. Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) = 0,866 bei 17,2° (FARADAY). Erstarrt bei noch gröfserer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei — 34,4° (FARADAY, *A.* 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Cyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von flüssigem Cyan: HOFMANN, *B.* 3, 663. Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem Cyan: GORE, *J.* 1871, 357. Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom (KEMP, *A.* 5, 4). Reibungskoëfficient des Cyans: O. E. MEYER, *J.* 1871, 46; 1873, 17. Brechung und Dispersion des Cyans: CROULLEBOIS, *J.* 1868, 122; 1870, 170; MASCART, *J.* 1874, 149, 150. Brechungskoëfficient des flüssigen Cyans: BLEEKRODE, *R.* 4, 78. Molekularbrechungsvermögen = 9,16 (ber. = 9,26) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Spektrum des Cyans: LIELEGG, *J.* 1868, 128; WÜLLNER, *J.* 1871, 165; CIAMICIAN, *M.* 1, 635; WESENDONCK, *P.* [2] 17, 454. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) Cyan (bei 18°) = 259,620 Cal. (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 2, 387; 4, 127); Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) = 262,5 Cal.

und daher Bildungswärme (aus amorpher Kohle) = — 68,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 178). Völlig reines und trocknes Cyan zersetzt sich nicht beim Aufbewahren (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). 1 Vol. Wasser von 20° absorbirt 4,5 Vol. Cyan (GAY-LUSSAC). Die wässerige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure (PELOUZE, RICHARDSON, *A.* 26, 63) ab und hält Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure, CO_2 und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren verhindern die Zersetzung der wässerigen Cyanlösung (GIANELLI, *J.* 1856, 435). Bei Gegenwart von Aldehyd scheidet sich aus der wässerigen Cyanlösung Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ ab. Absorption von Cyan durch Kokosnusskohle: 1 Vol. Kohle absorbirt bei 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (HUNTER, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitzt man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkligen, zugeschmolzenen Röhre, so kondensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der Röhre (MELSENS, *J.* 1873, 23). Quecksilber absorbirt etwas Cyan, namentlich bei höherem Druck (AMAGAT, *J.* 1869, 70).

Cyangas wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle (DAVY; BUFF, HOFMANN, *A.* 113, 135; ANDREWS, TAIT, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht Paracyan (BERTHELOT, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich beim Erhitzen auf 500° zum Theil in Paracyan um. Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trocknes Cyan; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 93). Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangas zu KCN, resp. NaKCN. Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei 300°; verbindet sich bei 500—550° mit Wasserstoff zu Blausäure (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Beim Glühen von Potasche im Strome von Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper entstehen beim Auflösen von Cyan in Kalilauge: $2CN + 2KHO = KCN + KCNO + H_2O$. — Wässeriges Ammoniak absorbirt viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu $C_2N_2.H_2S$) und bei Gegenwart von Alkohol mit 2 Mol. (zu $C_2N_2H_4S_2$) (S. 1093). Beim Behandeln von Cyan mit starker, wässeriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, GLUTZ, *B.* 1, 66). Cyangas, in wässerige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidendioxamid $(NH_2.C_2O_2.NH)_2.C_2H_4$. Cyangas wird von mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol begierig absorbirt und liefert dabei NH_4Cl, Aethylchlorid, Oxalester und wenig Ameisenester (VOLHARD, *A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$ und salzsaurer Oximidoester $(NH)_2.C_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). Starke Jodwasserstoffsäure führt, in der Kälte, das Cyan in Oxamid über (SCHMITZ, GLUTZ); beim Kochen mit Säure vom spec. Gew. = 1,96 entsteht Amidoessigsäure. Beim Erhitzen mit stark überschüssiger Säure vom spec. Gew. = 2,0 auf 280° werden NH_3, Aethan, C_2H_6 und Oxalsäure gebildet (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht Cyan in Aethylendiamin $CH_2(NH_2).CH_2(NH_2)$ über. Cyan lagert sich direkt an aromatische Basen (Anilin . . .) und Amidosäuren an.

Substitution von Wasserstoff durch Cyan in organischen Verbindungen s. S. 86.

Paracyan $(CN)_x$. *Bildung.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulmsäure (JOHNSTON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf 500° langsam in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). Daneben entsteht ein anderes Polycyan (?) SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). — *Darstellung.* Man erhitzt Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf 400° und lässt über das Produkt bei 444° Cyan streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, 296). Bei 860° verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). Löst sich in festen Alkalien unter Zersetzung (?). Zerfällt beim Glühen im Wasserstoffstrome in Blausäure, Ammoniak und Kohle (D).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber, sondern ein Gemenge von Paracyan und Silber. Das Letztere kann aus dem Gemenge durch Quecksilber ausgezogen werden (TR., H.).

Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947). 1. **Azulminsäure** $C_4H_5N_5O = CN.C(OH).C(NH_2).CN$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxamid

$$\begin{array}{c} CN.\underset{|}{C}(OH).\underset{|}{C}(NH_2).CN \\ NH-NH \end{array}$$

und Oxaminsäure, beim Einleiten von Cyan in wässeriges Ammoniak. Je verdünnter Letzteres ist, um so weniger wird Azulminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in Kali oder Schwefelsäure grün. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in NH_3 und Mykomelinsäure $C_4H_4N_4O_2$. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure oder $KMnO_4$ in Azulmoxin über.

2. **Azulmoxin** $C_4H_3N_5O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt Azulminsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und krystallisirt die beim Erkalten anschiefsende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in koncentrirter Schwefelsäure, die Lösung zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in NH_3; die Lösung giebt mit Silbernitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin** $C_4H_6N_6 = CN.\underset{NH}{C}(NH_2).\underset{NH}{C}(NH_2).CN$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von trocknem Cyan mit überschüssigem, trocknem Ammoniak. $C_4H_6N_6 = 4CN + 2NH_3$. — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in NH_3 und Azulminsäure (Hydrazulmoxin). $C_4H_6N_6 + H_2O = NH_3 + C_4H_5N_5O$.

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässerigen Lösungen von Cyan, Blausäure und Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum gröfsten Theile aus Azulminsäure bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer Körper aus, dessen Hauptmasse aus Azulminsäure $C_3H_3N_3O$ besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 158; vgl. MILLON, *J.* 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in koncentrirter Kalilauge und in konc. H_2SO_4 oder konc. HNO_3. Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag $Ag.C_9H_8N_9O_3$. LESCOEUR und RIGAULT (*Bl.* 34, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure ein fuchsrothes, amorphes Pulver $(CNH)_3.H_2O$ aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

2. Chlornitromalonsäurenitril $CCl(NO_2)(CN)_2$ s. S. 222.

3. Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid) $C_2H_4(CN)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Man kocht Aethylenbromid mit KCN und Alkohol (spec. Gew. = 0,840) im Wasserbade (SIMPSON, *A.* 118, 374; 121, 154). Die vom KBr abfiltrirte Flüssigkeit wird destillirt zunächst im Wasserbade, zur Entfernung des Alkohols und dann im luftverdünnten Raume (NEVOLE, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 101). Entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsaurem Kalium (MOORE, *B.* 4, 520). — Amorph. Schmelzp.: 54,5° (N., TSCH.). Siedep.: 158—160° bei 20 mm (PINNER, *B.* 16, 360). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 265 bis 267° (HENRY, *Bl.* 43, 618). Leicht löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Alkohol, weniger in CS_2 und Aether. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei 45° (im flüssigen — nicht völlig reinen — Zustande. SYMPSON). Zerfällt beim Kochen mit Kali oder Salzsäure in NH_3 und Bernsteinsäure. Wird von Zinn und Salzsäure in die Base $C_4H_8(NH_2)_2$ übergeführt. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$ und Pyrrolidin C_4H_9N. Liefert mit Alkohol und HCl salzsauren Succinimidoäther. — $C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$. Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Explodirt beim Erhitzen (SIMPSON).

4. Nitrile $C_5H_6N_2$.

1. Nitril der normalen Brenzweinsäure (Trimethylencyanid) $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus Trimethylenbromamid, reinem Cyankalium und Alkohol (HENRY, *Bl.* 43, 618). — Flüssig. Siedep.: 274°; spec. Gew. = 0,961. Löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether und CS_2. Liefert mit Alkohol und Natrium: Pentamethylendiamin $N_2H_4(C_5H_{10})$ und Piperidin $NH.C_5H_{10}$.

2. Brenzweinsäurenitril $CH_3.CH(CN).CH_2.CN$. *Bildung.* Aus Propylenbromid $C_3H_6.Br_2$ und alkoholischem Cyankalium bei 150° (SIMPSON, *A.* 121, 160). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* 12, 2053). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 12° (P.). Siedep.: 255 bis 263° (kor.) (LEBEDEW, *A.* 182, 327); 252—254° (PINNER). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

I. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. Halbnitrile der Säure $C_5H_6O_4$. Die **Cyancrotonsäuren** $CO_2H.C_3H_4.CN$ (S. 975) können als Halbnitrile von Säuren $C_5H_6O_4$ betrachtet werden.

2. Camphersäurenitril $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben den Kohlenwasserstoffen C_8H_{14} und $C_{20}H_{32}$, bei der Destillation von campheramin-

saurem Ammoniak mit P_2O_5 (BALLO, *A.* 197, 334). — Krystallinisch. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

K. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_5$.

Triäthoxylacetonitril $C_8H_{15}NO_3 = (C_2H_5O)_3.C.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlordiäthoxylacetonitril $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ mit Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° (H. BAUER, *A.* 229, 178). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 159—161,5°; spec. Gew. = 1,0030 bei 15,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Polymerisirt sich beim Aufbewahren.

Tripropoxylacetonitril $C_{11}H_{21}NO_3 = (C_3H_7O)_3.C.CN$. *Bildung.* Aus $(C_3H_7O)_2.CCl.CN$ und $C_3H_7O.Na$ (BAUER, *A.* 229, 179). — Flüssig. Siedep.: 216—219°.

L. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$.

Die Cyansubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ können als Halbnitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ betrachtet werden.

1. **Cyanacetessigsäure** $C_5H_5NO_3 = CH_3.CO.CH(CN).CO_2H$ (S. 976) = Halbnitril der Acetylmalonsäure $C_5H_6O_5$.

2. **Cyanmethylacetessigsäure** $C_6H_7NO_3 = CH_3.CO.C(CN,CH_3).CO_2H$ (S. 976) = Halbnitril der Methylacetylmalonsäure $C_6H_8O_5$.

3. **Cyanäthylacetessigsäure** $C_7H_9NO_3 = CH_3.CO.C(CN,C_2H_5).CO_2H$ (S. 976) = Halbnitril der Aethylacetylmalonsäure $C_7H_{10}O_5$.

4. **Phoronsäurenitril** $C_{11}H_{18}N_2O_2$ s. S. 659.

M. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$.

Dioxyadipinsäurenitril $C_6H_8N_2O_2 = CN.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CN$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen des Anhydrides $C_4H_6O_2$ des Erythrites mit wasserfreier Blausäure auf 50—55° (PRZYBYTEK, *B.* 17, 1094). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser fast unlöslich in Aether.

N. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$.

1. **Methintricarbonsäurenitril** (Cyanoform) $C_4HN_3 = CH(CN)_3$. *Bildung.* Aus $CHCl_3$, KCN und Alkohol bei 130° (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373; PFANKUCH, *J. pr.* [2] 4, 38; 6, 97). — Kleine Nadeln, zerfällt mit HCl in NH_3 und die dreibasische Methintricarbonsäure $CH(CO_2H)_3$.

$2CH(CN)_3.3HgJ_2$ entsteht beim Erhitzen von CHJ_3 mit $Hg(CN)_2$ und Alkohol auf 120° und krystallisirt in Nadeln. Beim Behandeln mit $(NH_4)_2S$ wird daraus $CH(CN)_3.3NH_4J$ gebildet, das in zerfliefslichen Würfeln krystallisirt.

CLAUS (*B.* 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

Die Cyanmalonsäure $CH(CN)(CO_2H)_2$ (S. 976) ist als das Drittel-Nitril der Methintricarbonsäure $CH(CO_2H)_3$ zu betrachten.

2. **Vinyltricyamid** $C_5H_3N_3 = CH_2(CN).CH(CN)_2$ (?) s. S. 191.

O. Nitril der Säuren $C_nH_{2n}O_8$.

Lävulosecyanhydrin $C_7H_{13}NO_6$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Lävulose mit (1 Mol.) Blausäure (in 33procentiger Lösung) (KILIANI, *B.* 18, 3068; 19, 221). Man schüttelt die erhaltene Masse mit dem vier- bis fünffachen Volumen absoluten Alkohols.

— Seideglänzende, monokline Nadeln. Erweicht bei 110—115° unter Gelbfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Stehen mit Wasser oder beim Kochen damit. Wird von rauchender, kalter Salzsäure in NH_4Cl und Lävulincarbonsäure $C_7H_{14}O_8$ zerlegt. Alkalien bewirken Spaltung in HCN und Lävulose.

XLI. Isonitrile (Carbylamine) RNC.

Lässt man Alkoholjodide auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so entstehen Alkoholcyanide, in denen das Cyan vermittelst des Stickstoffes mit dem Alkoholradikal zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Doppelverbindung des Isonitrils mit AgCN, aus welcher durch Destillation mit Cyankaliumlösung das Isonitril isolirt werden kann (GAUTIER, *A.* 146, 119; 149, 29, 155; 151, 239). Nach CALMELS (*Bl.* 43, 82) liefern auch $Hg(CN)_2$ und $Zn(CN)_2$ mit Alkyljodiden Isonitrile. Diese entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Chloroform und primären Alkoholbasen (HOFMANN, *A.* 144, 114; 146, 107). $C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = C_2H_5.NC + 3KCl + 3H_2O$. Isonitrile entstehen auch beim Destilliren der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, *B.* 3, 766): $C_2H_5(NCS).P(C_2H_5)_3 = C_2H_5.NC + P(C_2H_5)_3S$, und in kleiner Menge bei der Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit KCN.

Die Isonitrile unterscheiden sich von den isomeren Nitrilen durch einen widerlichen Geruch. Sie sieden niedriger als diese, werden von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, zerfallen aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°. $C_nH_{2n+1}.NC + 2H_2O = C_nH_{2n+1}.NH_2 + CH_2O_2$. Mit (trockenem) Chlorwasserstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaft ein und erzeugen substituirte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit $C_2H_5.J$ (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydirt sie zu Alkylcarbimiden $C_nH_{2n+1}.NCO$, doch entstehen gleichzeitig substituirte Ameisensäureamide (GAUTIER, *A.* 149, 311).

A. Isonitrile $C_nH_{2n-1}N$.

1. Methylisocyanid (Isoacetonitril, Methylcarbylamin) $C_2H_3N = CH_3.NC$. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf Knallquecksilber (CALMELS, *J. pr.* [2] 30, 319). — Siedep.: 59,6° (GAUTIER, *A.* 152, 222). Specifisch leichter als Wasser; löst sich in 10 Thln. Wasser bei 15°. Essigsäure wirkt nach der Gleichung ein: $CH_3.NC + 2C_2H_3O.OH = NH(CHO)(CH_3) + (C_2H_3O)_2O$. Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Methylisocyanid in Methylcarbimid über. Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von cyanursaurem Trimethylester und Formamid. $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_3.NH_2(CHO) + CO$. Lässt man HgO auf eine ätherische Lösung von Methylisocyanid einwirken, so entsteht eine analoge Verbindung: $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.NCO)_2.NH(CHO)_2$. Verhalten der Verbindung von Methylisocyanid mit Methyljodid (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 226) gegen Baryt, Ag_2O u. s. w.: LIUBAUIN, *Ж.* 17, 194) — $2CH_3.NC.3HCl$. *Darstellung.* Man leitet HCl in eine ätherische Lösung von $CH_3.NC$. — Krystallinisch; giebt mit Kalilauge: Ameisensäure, $CH_3.NH_2$ und $CH_3.NC$. — $CH_3.NC.AgCN$. Schmelzp.: 80—90° (MEYER, *J.* 1856, 523).

2. Aethylisocyanid (Isopropionitril, Aethylcarbylamin) $C_3H_5N = C_2H_5.NC$. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht auch aus Knallquecksilber und Aethyljodid (CALMELS, *J. pr.* [2] 30, 319). — Siedep.: 78,1° (G., *A.* 152, 222). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüssigen, polymeren Verbindung, die bei 200° explodirt (GAUTIER, *Bl.* 11, 221). Essigsäure setzt sich mit Aethylisocyanid um in Aethylformamid und Essigsäureanhydrid. Quecksilberoxyd wirkt auf, in Aether gelöstes, Aethylisocyanid und erzeugt eine Verbindung $C_9H_{22}N_4O_2$ [$= 2N(CHO,C_2H_5,H).C_2H_5.NC,NH_3$], die krystallisirt und bei 112° schmilzt. Daneben entsteht Formamid. — $2C_2H_5.NC.3HCl$. Giebt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Aethylisocyanid.

Bromid $C_2H_5.NC.Br_2$. *Bildung.* Man trägt Brom in eine Lösung von Aethylisocyanid in CS_2 ein (TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzt sich an feuchter Luft.

3. Isopropylisocyanid (Isopropylcarbylamin) $C_4H_7N = C_3H_7.NC$. Siedep.: 87° (GAUTIER. *A.* 149, 155). Wässerige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Aethylisocyanid; es entsteht dabei Isopropylformamid.

4. Isobutylisocyanid (Isobutylcarbylamin) $C_5H_9N = C_4H_9.NC$. Siedep.: 114—117; spec. Gew. = 0,7873 bei 4° (GAUTIER, *A.* 152, 221).

5. Isoamylisocyanid (Isoamylcarbylamin) $C_6H_{11}N = C_5H_{11}.NC$. Siedep.: 137° (HOFMANN, *A.* 146, 109).

B. Isonitril $C_nH_{2n-3}N$.

Allylisocyanid (Allylcarbylamin) $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.NC$ oder $CH_2:CH.CH_2.NC$ (?). *Bildung.* Aus Allyljodid und AgCN (LIEKE, *A.* 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 96—106°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

XLII. Amidoxime.

Die Nitrile verbinden sich direkt mit Hydroxylamin zu Amidoximen. $CH_3.CN + NH_3O = CH_3.C(NH_2):N.OH$. Die Amidoxime krystallisiren, sind aber sehr unbeständig und zerfallen, beim Erwärmen mit Wasser, in Hydroxylamin und Säureamide. Von salpetriger Säure werden sie in Stickoxydul und Säureamide zerlegt. Sie verbinden sich mit Säuren und (schwachen) Basen [$Cu(OH)_2$].

1. Methenylamidoxim (Isuretin) $CH_4N_2O = NH_2.CH:N.OH$. *Bildung.* Aus Hydroxylamin und Blausäure (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 295). — *Darstellung.* Eine alkoholische Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann bei 40° koncentrirt. — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt stark alkalisch. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem, absolutem Alkohol. Erzeugt in den Lösungen von Cu-, Pb- und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus $AgNO_3$, beim Erwärmen, Silber aus. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 140° in CO_2, NH_3 und Ammelid $C_6H_9N_9O_3$. Beim Kochen von 1 Thl. Isuretin mit 1 Thl. Wasser entstehen NH_3, CO_2, Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure, NH_3 und Stickstoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in der Wärme. Erwärmt man Isuretin mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Ameisensäure, NH_3 und Hydroxylamin. $CH_4N_2O + 2H_2O = CH_2O_2 + NH_3 + NH_3O$. Mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzhydroxamsäure $NH(C_7H_5O)_2O$.

$CH_2N_2OHg.HgCl_2$. Isuretinlösung giebt mit $HgCl_2$ einen hellgelben, flockigen Niederschlag der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in HCl. — $CH_4N_2O.HCl$. Aeufserst zerfliefsliche, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 60°. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(CH_4N_2O)_2.H_2SO_4$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Oxalat $CH_4N_2O.C_2H_2O_4$. Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Das neutrale Oxalat wurde nicht rein erhalten; es ist leichter löslich als das saure Salz. — Pikrat $CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Aethenylamidoxim $C_2H_6N_2O = CH_3.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Aus Acetonitril und Hydroxylamin (NORDMANN, *B.* 17, 2746). — *Darstellung.* Man löst 69,5 g salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser, giefst 41 Thle. Acetonitril hinzu und so viel absoluten Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt. Dann trägt man allmählich, unter starker Abkühlung, die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol ein,

lässt 60—80 Stunden bei 30—40° stehen und verdunstet die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung, unter einem Druck von 20—40 mm auf 1/4 des Volumens ein. Man versetzt nun mit einer dem Hydroxylamin äquivalenten Menge Salzsäure und verdunstet im Vakuum bis zur Krystallisation. Das auskrystallisirte salzsaure Aethenylamidoxim reinigt man durch öfteres Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether, löst es hierauf in absolutem Alkohol und versetzt mit der äquivalenten Menge Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, sowie mit Aether. Die Lösung des Aethenylamidoxims wird im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet und der Rückstand mit Aether und $CHCl_3$ gewaschen.

Lange Spiefse (aus Alkoholäther). Schmelzp.: 135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Sehr unbeständig; zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Hydroxylamin und Acetamid. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Wird von salpetriger Säure in Stickoxydul und Acetamid zerlegt. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Anilin entsteht das Anilinderivat $CH_3.C(NH.C_6H_5).N.OH$. Beim Erwärmen von Aethenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid entsteht Diäthenylazoxim $C_4H_6N_2O$ (?). — $C_2H_6N_2O.HCl$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 140°. Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. — $C_2H_5N_2O.Cu.OH$. Blaugrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Hydrochlorids mit $CuSO_4$ und NH_3.

3. Propenylamidoxim $C_3H_8N_2O = C_2H_5.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Aus Aethylcyanid und Hydroxylamin (Nordmann, *B.* 17, 2756). — $C_3H_8N_2O.HCl$.

XLIII. Imidoäther $NH:R.OR_1$.

Bei der Einwirkung von trocknem Salzsäuregas auf ein gut gekühltes und durch absoluten Aether verdünntes Gemisch aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen zunächst salzsaure Chloramidoäther, die aber äufserst unbeständig sind, an der Luft stark rauchen und beim Trocknen rasch in HCl und salzsaure Imidoäther zerfallen. $HCN + C_2H_5.OH + 2HCl = CHCl(NH_2).OC_2H_5.HCl$ und $CHCl(NH_2).OC_2H_5.HCl = HCl + NH:CH.OC_2H_5.HCl$. Um jede Temperaturerhöhung beim Auskrystallisiren der gebildeten Verbindungen zu vermeiden, wird das Gemisch, nach dem Sättigen mit HCl, einige Zeit geschüttelt. Die salzsauren Imidoäther setzen sich leicht mit Alkoholen, beim Stehen in der Kälte, um, wobei Orthoameisensäureäther gebildet werden. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2CH_3(OH) = CH(OCH_3)_2(OC_2H_5) + NH_4Cl$. Zur Ausführung dieser Umsetzung darf der salzsaure Imidoäther keine freie Salzsäure enthalten. Je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist, um so langsamer wirkt er auf den salzsauren Imidoäther ein. Hierbei erfolgen gleichzeitig Verdrängungen eines Alkohols durch einen anderen. So erhält man aus salzsaurem Formimido-Aethyläther und Methylalkohol nicht blos den Aether $(CH_3)_2.CH.OC_2H_5$, sondern auch $CH(OCH_3)_3$, $CH(OC_2H_5)_3$ u. a. Alkoholisches Ammoniak scheidet aus den salzsauren Imidoäthern zunächst die freien Imidoäther ab, die sich aber rasch mit NH_3 zu Amidinen verbinden. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2NH_3 = NH:CH.NH_2 + C_2H_5.OH + NH_4Cl$. Wie Ammoniak wirken (primäre) Alkoholbasen, allein unter Bildung von Dialkylamidinen. $NH:CH.OC_2H_5 + 2NH_2(CH_3) = N(CH_3):CH.NH(CH_3) + C_2H_5.OH + NH_3$. Tertiäre Basen scheinen auf salzsaure Imidoäther wie Kalilauge einzuwirken, d. h. blos Spaltung in HCl und den freien Imidoäther zu bewirken. Säureanhydride veranlassen einen Austausch des Alkoholradikals gegen ein Säureradikal. $NH:CH.OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = NH:CH.OC_2H_3O + C_2H_3O_2.C_2H_5$. Mit Phenylhydrazin entstehen Kondensationsprodukte. $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_{13}H_{14}N_4 + NH_4Cl + C_2H_6O$.

A. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}N$.

1. Formimidoäthyläther $C_3H_7NO = NH:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Man leitet, unter fortwährendem Umschütteln, (2 Mol.) trocknes Salzsäuregas in ein in einem Kältegemisch befindliches Gemenge aus (1 Mol.) wasserfreier Blausäure und (1 Mol.) absolutem Alkohol. Nach dem Einleiten des Gases wird das Gemisch noch eine halbe Stunde lang im Kältegemisch geschüttelt (Pinner, *B.* 16, 354, 1644). — Das salzsaure Salz $C_3H_7NO.HCl$ bildet stark glänzende Prismen. Zerfällt beim Auf-

bewahren unter Abscheidung von NH_4Cl. Zersetzt sich beim Erhitzen in C_2H_5Cl, Ameisenester, salzsaures Formamidin und etwas Salmiak. $2C_3H_7NO.HCl = C_2H_5Cl + CHO_2.C_2H_5 + CH_4N_2.HCl$. Kalilauge scheidet aus dem salzsauren Salz ein bei 80° siedendes Oel ab, doch wird der gröfste Theil des Salzes, unter Entwickelung von NH_3, zersetzt. Beim Stehen des salzsauren Formimidoäthers mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol scheidet sich zunächst NH_4Cl ab, dann verbindet sich der freie Aether mit NH_3 zu Formamidin CH_4N_2, und zuletzt entsteht salzsaures Formamidin. Dimethylamin erzeugt a-Dimethylformamidin $NH:CH.N(CH_3)_2$, während Diäthylamin eine Base $C_{10}H_{21}N_3$ erzeugt und mit Methylanilin Methylformanilid $C_6H_5.N(CH_3)(CHO)$ gebildet wird. Beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Formimidoacetat. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methenylazidin $C_{13}H_{14}N_4$.

Aethylenäther $C_4H_8N_2O_2 = (NH:CH.O)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man in ein durch Eis gut gekühltes Gemisch von (1 Mol.) Glykol und (2 Mol.) Blausäure (verdünnt mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers) trockenes Salzsäuregas einleitet (PINNER, *B.* 16, 1653). — Das Hydrochlorid $C_4H_8N_2O_2.2HCl$ verhält sich im Allgemeinen wie das Hydrochlorid des Formimidoäthyläthers.

Formimidoacetat $C_3H_5NO_2 = NH:CH.OC_2H_3O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Formimidoäthyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, *B.* 16, 1653). Man versetzt die vom NaCl abfiltrirte Flüssigkeit mit Alkohol, lässt dann an der Luft verdunsten und zieht den Rückstand mit Aether aus. — Dicke, kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. Acetimidoäthyläther $C_4H_9NO = CH_3.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Sättigen einer Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Alkohol, die mit $^1/_3$ Vol. Aether verdünnt ist, bei 0° mit Salzsäuregas (PINNER, *B.* 16, 1655). Man lässt das Gemisch einige Tage lang kalt stehen. — Der freie Acetimidoäthyläther, aus dem Hydrochlorid durch Natronlauge abgeschieden, ist eine bei 97° siedende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid liefert mit Phenylhydrazin salzsaures Aethenylphenylazidin $C_8H_{11}N_3.HCl$. — $C_4H_9NO.HCl$. Farrenkrautartig zusammengewachsene, rhomische Blätter. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 98—100°.

3. Propionimidoäthyläther $C_5H_{11}NO = C_2H_5.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Propionitril, Alkohol und HCl (PINNER, *B.* 16, 1654). — $C_5H_{11}NO.HCl$. Oel; erstarrt nach wochenlangem Stehen zu glänzenden Prismen, die sich bei 92° unter Aufschäumen zersetzen.

4. Chlorbutyrimidoäthyläther $C_6H_{12}ClNO = CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_6H_{12}ClNO.HCl$ entsteht, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Allylcyanid und 1 Mol. Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung einige Tage über Vitriolöl und Natron stehen lässt (PINNER, *B.* 17, 2007). $C_3H_5.CN + C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}.ClNO.HCl$. — Das Hydrochlorid bildet grofse, dicke Prismen. Wird von Wasser rasch zersetzt unter Bildung von β-Chlorbuttersäureäthylester und NH_4Cl. Das trockne Hydrochlorid zerfliefst an der Luft unter Bildung von Chlorbuttersäureester und Crotonsäureamid.

5. Capronimidoäthyläther $C_8H_{17}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 168° (PINNER, *B.* 17, 178). — $C_8H_{17}NO.HCl$. Schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur.

B. Derivate der Nitrile $C_nH_{n-1}NO$.

1. Imidokohlensäure $CH_3N_2O_2 = NH:C(OH)_2$. Es sind nur Ester dieser Säure bekannt, welche man durch Reduktion der Ester der Chlorimidokohlensäure erhält. Diese entstehen durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Natron, Cyankalium und einem Alkohol (SANDMEYER, *B.* 19, 862). I. $C_2H_5.OH + NaOH + Cl_2 = ClOC_2H_5 + NaCl + H_2O$. — II. $ClOC_2H_5 + KCN = C_2H_5O.CN + KCl$. — III. $C_2H_5O.CN + C_2H_5.OH = (C_2H_5O)_2.C.NH$. — IV. $(C_2H_5O)_2.C.NH + ClOC_2H_5 = (C_2H_5O)_2.CNCl + C_2H_5.OH$.

Methylester $C_3H_7NO_2 = (CH_3O)_2.C.NH$. *Bildung.* Beim Schütteln von Chlorimidokohlensäuremethylester mit einer Lösung von arseniger Säure in wässeriger Kalilauge (S., *B.* 19, 866). — Gleicht dem Aethylester, kann aber aus der wässerigen Lösung nicht durch Kali abgeschieden werden.

Aethylester $C_5H_{11}NO_3 = (C_2H_5O)_2.C:NH$. *Bildung.* Man schüttelt 15 g Chlorimidokohlensäureäthylester mit der Lösung von 11 g As_2O_3 und 30 g KOH in 120 g H_2O bei höchstens 50°. Das abgeschiedene Oel wird über KOH entwässert (S., *B.* 19, 864). — Nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich stark bei der Destillation. Mischt sich mit Wasser; kann aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch KOH gefällt werden. Reagirt alkalisch. Wird von wässerigen Säuren in NH_3 und $CO_3(C_2H_5)_2$ zerlegt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Esters in absolutem Aether, so scheidet sich ein zähes Hydrochlorid aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst und beim Erhitzen glatt zerfällt in C_2H_5Cl und Urethan $NH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak entsteht Guanidin. Alkalihypochlorite erzeugen Chlorimidokohlensäureester.

Chlorimidokohlensäure-Methylester $C_3H_6ClNO_2 = (CH_3O)_2.C:NCl$. *Bildung.* Wie der Aethylester (S., *B.* 19, 864). — Krystallmasse. Schmelzp.: 20°.

Aethylester $C_5H_{10}ClNO_2 = (C_2H_5O)_2.C:NCl$. *Bildung.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte Lösung von 80 g NaOH, 80 g KCN (von 96—98%), 200 g Alkohol und 600 g Wasser bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und die, über KOH getrocknete, ätherische Lösung verdunstet (S., *B.* 19, 862). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 39°. Riecht eigenthümlich, reizend. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch heifse, koncentrirte, wässerige Kalilauge nicht angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort Spaltung in NH_3, $CO_3(C_2H_5)_2$ und Chlorstickstoff. Schwefelwasserstoff wirkt, in Gegenwart von Wasser, nach der Gleichung: $(C_2H_5O)_2CNCl + H_2S + H_2O = CO_3(C_2H_5)_2 + NH_4Cl + S$. Scheidet aus HJ Jod ab.

2. Oxyisobutyrimidoäthyläther $C_6H_{13}NO_2 = OH.C(CH_3)_2.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_6H_{13}NO_2.HCl$ entsteht, wenn man ein Gemisch aus Acetonhydrocyanid $(CH_3)_2.C(OH).CN$ und (1 Mol.) Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung dann längere Zeit über Vitriolöl und Natron stehen lässt (Pinner, *B.* 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisirt. Mit NH_3 liefert es Oxyisobutyramidin $C_4H_{10}N_2O$.

C. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Oximidoäthyläther $C_6H_{12}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH$. *Bildung.* Die salzsaure Verbindung des Aethyläthers schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) beim Einleiten von Cyan in, mit Salzsäure nicht völlig gesättigten, absoluten Alkohol (Pinner, Klein, *B.* 11, 1481). $2CN + 2C_2H_6O + 2HCl = C_6H_{12}N_2O_2.2HCl$. Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether die Oximidätherverbindung ausgezogen und die ätherische Lösung mit festem Kali geschüttelt. — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 170°. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Oxamidin $C_2H_6N_4$.

2. Succinimidoäthyläther $C_8H_{16}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH$. *Bildung.* Der salzsaure Succinimidoäther scheidet sich aus beim Einleiten von (4 Mol.) trocknem Salzsäuregas in ein, mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetztes, Gemisch aus 1 Mol. Aethylencyanid und 2 Mol. absoluten Alkohols, unter starker Abkühlung (Pinner, *B.* 16, 361). — Der salzsaure Succinimidoäther $C_8H_{16}N_2O_2.2HCl$ bildet seideglänzende Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser sofort in NH_4Cl und Bernsteinsäureäthylester zerlegt. Liefert mit kaltem, wässerigem Ammoniak Succinamid, während mit alkoholischem Ammoniak Succinamidin $C_4H_{10}N_4$ entsteht. Mit Methylamin wird salzsaures Dimethylsuccinimidin $C_4H_5N_3(CH_3)_2.HCl$ gebildet.

Der freie Succinimidoäther, aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge abgeschieden, zersetzt sich rasch unter Abgabe von NH_3.

XLIV. Diazoverbindungen.

A. Derivat der Kohlenwasserstoffe.

Diazoäthansulfonsäure $C_2H_5.N:N.SO_3H$ s. S. 917.

B. Diazosäuren.

Durch Schütteln der salzsauren Ester der Amidosäuren mit trockenem Aether und einem Nitrit erhält man die Nitrite der Amidosäureester, welche beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf 50° oder durch Destillation mit Wasser, in Wasser und Ester der Diazosäuren zerfallen (CURTIUS, Dissertation. München 1886). $HCl.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + Ag.NO_2 = HNO_2.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + AgCl$ und $HNO_2.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = N_2:CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$.

Die Ester der Diazosäuren sind beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren lebhaft angegriffen. Sie verhalten sich wie schwache Säuren und lösen sich in Alkalien (auch in NH_3). Bleibt die alkalische Lösung kurze Zeit in der Kälte stehen, so können die Ester wieder durch Säuren ausgefällt werden. Bei längerer Einwirkung erfolgt natürlich Spaltung in Alkohol und Diazosäuresalz (resp. Diazosäureamid). Die Diazosäuresalze können einige Zeit unzersetzt in Lösung gehalten werden; bei längerem Stehen tritt aber völlige Zersetzung ein. Versetzt man die Lösung eines Diazosäuresalzes mit verdünnten Säuren, so entweicht sofort Stickstoff. Diese totale Zerlegung erfolgt sogar beim Einleiten von CO_2. Erhitzt man die Ester längere Zeit bis nahe auf ihren Siedepunkt, so zerfallen sie in Stickstoff und β-Azinsäureester, z. B. der Diazobernsteinsäureester in den Ester $C_8H_4N_2O_8(R_4)$. Mit Vitriolöl in Berührung, explodiren die Diazosäureester. Trockne Haloïdsäuren erzeugen Haloïdsäureester. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Wendet man wässerige Lösungen der Säuren an, so erhält man, aufser den Haloïdsäureestern, auch noch Ester der Oxysäuren, welche beim Kochen der Diazoester mit Wasser entstehen. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = OH.CH_2.CO_2H + N_2 + C_2H_5.OH$. Freies Chlor, Brom oder Jod erzeugen dihalogensubstituirte Säureester. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + Cl_2 = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Organische Säuren wirken erst bei höherer Temperatur ein, dann aber sehr heftig und erzeugen Säurederivate der Oxysäuren. $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_3O.OH = C_2H_3O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen sehr unbeständige Hydrazinsäureester, welche gleich weiter zu NH_3 und Amidosäureester reducirt werden.

1. Diazoessigsäure $C_2H_2N_2O_2 = \overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>CH.CO_2H$.

Methylester $C_3H_4N_2O_2 = C_2HN_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Wie der Aethylester. — Citronengelbes Oel. Siedep.: 129° bei 721 mm; spec. Gew. = 1,139 bei 21° (CURTIUS, Dissertation S. 28).

Aethylester $C_4H_6N_2O_2 = C_2HN_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Amidoessigsäureester mit $NaNO_2$ (CURTIUS, Dissertation, S. 23). — *Darstellung.* Man löst 50 g salzsauren Amidoessigsäureäthylester (aus Alkohol umkrystallisirt) in möglichst wenig Wasser, giebt die konzentrirte Lösung von 1 Mol. $NaNO_2$ und dann einige Tropfen verd. H_2SO_4 hinzu. Das Gemisch wird sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgehoben. Den Rückstand versetzt man wieder mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4, schüttelt wieder mit Aether aus und wiederholt dies, unter zeitweiligem Zusatz von etwas $NaNO_2$, bis durch H_2SO_4 nur HNO_2 ausgetrieben wird. Die ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig Soda, dann mit Wasser, entwässert sie über $CaCl_2$ und destillirt sie, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Dann lässt man erkalten, schüttelt mit dem gleichen Volumen einer kaltgesättigten Lösung von reinem Aetzbaryt. Das Gemisch wird in Portionen von 15—20 g im Dampfstrome erhitzt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zwei Wochen lang über $CaCl_2$ stehen gelassen und dann abdestillirt.

Citronengelbes, durchdringend riechendes Oel, das im Kältegemisch blätterig erstarrt und bei — 24° schmilzt. Siedet im Vakuum unzersetzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 143—144° bei 721 mm; gegen das Ende der Destillation erfolgt Verpuffung. Spec. Gew. = 1,073 bei 22°. Explodirt nicht durch den Schlag, wohl aber sehr heftig beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Kaum löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether. Zersetzt sich heftig gegen 110°. Liefert beim Kochen mit Wasser: Glykolsäure, Stickstoff und Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol wird Glykoläthyläthersäureester $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet. Ebenso erhält man mit Benzoësäure Benzoëglykolsäure $C_7H_5O_2.CH_2.CO_2H$. Reducirt, schon in der Kälte, Silber aus einer wässerigen Lösung von $AgNO_3$; reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein Hydrazinderivat $NH_2.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$, das aber äufserst unbeständig ist und leicht weiter in NH_3 und Glycinester $NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ zerfällt. Das Hydrazinderivat reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung und regenerirt mit HNO_2 wieder den Diazoessigester. Verbindet sich mit Aldehyden zu Ketonsäureestern. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO =$

$C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Wandelt sich beim Stehen für sich oder beim Kochen mit Wasser (oder wenig Toluol) in Azinbernsteinsäureester um. Kocht man mit gröfseren Mengen Benzol oder Toluol, so entstehen besondere Ester. $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_6 = C_7H_7.CO_2.C_2H_5 + N_2$. Beim Kochen mit Anilin wird Anilidoessigester $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ gebildet. Koncentrirte Salzsäure wirkt heftig ein und erzeugt Chloressigsäureester. Bei längerem Stehen mit koncentrirtem wässerigem Ammoniak entsteht Diazoacetamid $N_2.CH.CO.NH_2$. Mit Natrium entsteht ein Salz $N_2.CNa.CO_2.C_2H_5$ (?), durch Natriumäthylat und Aether wird ein Salz $C_4H_5N_2O_2.Na + C_2H_5ONa$ gefällt.

Isoamylester $C_7H_{12}N_2O_2 = C_2HN_2O_2.C_5H_{11}$. Citronengelbes, fruchtätherartig riechendes Oel. Siedep.: 160° bei 720 mm (C.).

Diazoacetamid $C_2H_3N_3O = N_2.CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Siehe Pseudodiazoacetamid. Bei sechswöchentlichem Stehen von 5 g Diazoessigsäureäthylester mit 50 g Ammoniak (von 25 %), in der Kälte (CURTIUS, *B.* 18, 1284). Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum und krystallisirt den Rückstand aus kaltem absolutem Alkohol um. — Durchsichtige, goldgelbe Prismen. Wird bei 112° undurchsichtig und schmilzt unter heftiger Gasentwickelung bei 114°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unzersetzt löslich in koncentrirtem, wässerigem Ammoniak; entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, NH_3. Unzersetzt löslich in Eiswasser; zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Glykolsäureamid. Verdünnte, kalte Säuren bewirken Abspaltung von Stickstoff. Jod zerlegt eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid unter Bildung von Diazoacetamid. Scheidet aus $Hg_2(NO_3)_2$ sofort Quecksilber aus. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, scheidet aber aus Kupferacetat Cu_2O ab. Silbernitrat bewirkt in einer Lösung von Diazoacetamid zunächst eine blutrothe Färbung und dann Abscheidung von Silber.

Pseudodiazoacetamid $(C_2H_3N_3O)_3$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieses Körpers ist das erste Einwirkungsprodukt von NH_3 auf Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, *B.* 18, 1288). — *Darstellung.* Man lässt 7 g Diazoessigsäuremethylester mit 60 ccm Ammoniak (von 25 %) zwölf Tage lang (bei Winterkälte) stehen, löst die abgeschiedenen Krystalle in Wasser und fällt sie bei 0° mit Essigsäure. — Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer löslich in kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und Eisessig. Die lufttrockne Substanz schmilzt unter völliger Zersetzung bei 170°, die im Vakuum getrocknete Substanz bei 132—133°. Verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen erst beim Kochen. Färbt kalte FEHLING'sche Lösung grün. Entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, Stickstoff und Ammoniak. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entweichen (4 At.) Stickstoff und werden (4 Mol.) NH_3 gebildet. Mit Jod entsteht kein Dijodacetamid. — Zweibasische Säure. Die Salze sind theilweise schwer löslich. Verdunstet man das Ammoniaksalz mit Ammoniak, im Vakuum, so wandelt sich das Pseudodiazoacetamid wieder in Diazoacetamid um.

Salze: CURTIUS, *B.* 18, 1290. — $2NH_3.C_6H_9N_9O_3$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt gegen 155° unter völliger Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_6H_7N_9O_3 + 1^1/_2H_2O$. Voluminöser, eigelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Sehr lichtempfindlich.

2. Diazooxyakrylsäure (?) $C_3H_2N_2O_3$.

Aethylester $C_5H_6N_2O_3 = C_3HN_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Man übergiefst in wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol und leitet, unter Erwärmen (20 Stunden lang), Salzsäuregas ein bis Lösung erfolgt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf einige Wochen über Kalk gestellt, hierauf in wenig Wasser gelöst und, in kleinen Antheilen, mit $NaNO_2$ behandelt. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug weiter wie beim Diazoessigsäureäthylester (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 19, 850). — Citronengelbes Oel. Siedep.: 110—112° bei 150 mm; 141—142° bei 711 mm. Dampfdichte = 5,0 (ber. = 4,9). Riecht stark. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge nur langsam zersetzt unter Abspaltung von CO_2 und Alkohol. Mineralsäuren entwickeln, schon in der Kälte, Stickstoff. Durch eine ätherische Jodlösung wird Dijodvinylamin $C_2HJ_2.NH_2$ gebildet.

3. Diazobernsteinsäure $C_4H_4N_2O_4 = CO_2H.CN_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln der Hydrochloride der Asparaginsäureester mit $NaNO_2$ (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — *Darstellung.* Das völlig säurefreie (nöthigenfalls durch Soda abgestumpfte) Hydrochlorid des Asparaginsäurediäthylesters wird in Eiswasser gelöst, mit (1 Mol.) $NaNO_2$, gelöst in Eiswasser, und dann tropfenweise so lange mit verd. H_2SO_4 versetzt, als noch eine Trübung entsteht, welche man durch Schütteln mit (immer neuen Mengen) Aether entfernt. Die ätherischen Auszüge werden mit Soda

gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und dann verdunstet. — Die Ester sind flüchtig; sehr unbeständig. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in Stickstoff, Fumarsäureester und Azinbernsteinsäureester. Mit NH_3 entsteht Diazosuccinaminsäureester.

Diazosuccinaminsäure-Methylester $C_5H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Analog dem Aethylester (CURTIUS, Dissertation, S. 38). — Zolllange, goldgelbe Prismen. Schmelzp.: 84°.

Aethylester $C_6H_9N_3O_3 = NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei fünftägigem Stehen von 10 g rohem Diazobernsteinsäureester mit 80 ccm Ammoniak (von 25 %) bei Winterkälte (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1298). Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus trockenem Aether um. Das wässerige Filtrat liefert, bei fünfzehnmaligem Ausschütteln mit Aether, weitere Mengen von Diazosuccinaminester. — Zolllange, hell goldgelbe Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 110—112°. Schwer löslich in kaltem Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Wird von verdünnten Alkalien oder Säuren sofort zersetzt, unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte. Reducirt Kupferacetat, aber nicht FEHLING'sche Lösung.

Azinbernsteinsäure $C_8H_8N_2O_8$. 1. (a-)α-Säure $CO_2H.CH_2.C(CO_2H)N_2.C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Stehen von Diazobernsteinsäureestern oder schneller beim Erwärmen dieser Ester auf 80° (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1299). Die Ester verseift man durch Kochen mit Barytwasser. — Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich.

$Ba_2.C_8H_4N_2O_8$ (bei 150°). Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Wasser.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$. Lange, seideglänzende Büschel (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150° (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1301). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol und in kochendem Aether.

2. (s-)β-Säure $CO_2H.CH.CH(CO_2H)N.N.CH(CO_2H)CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen der Diazoessigsäureester auf 10° unterhalb ihres Siedepunktes (CURTIUS, Dissertation, S. 96). $4N_2.CH.CO_2.CH_3 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4 + N_6$. Man verseift die gebildeten Azinsäureester durch Kochen mit Barytwasser. — Glänzende Nadelbüschel (aus Wasser). Zerfliefslich. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 245°. Ueberaus leicht löslich in Wasser. — $Ba_2.C_8H_4N_2O_8$ (bei 150°). Aeufserst schwer löslich in Wasser.

Tetramethylester $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$. Syrup.

XLV. Phosphorverbindungen.

A. Phosphine $C_nH_{2n+3}P$.

Die Phosphine entsprechen, ihrer Konstitution nach, den Alkoholbasen und leiten sich von PH_3 ab, wie diese von NH_3. Auch hier können ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff im PH_3 durch Alkoholradikale vertreten werden, und man kennt daher primäre PH_2R, sekundäre PHR_2 und tertiäre PR_3 Phosphine.

Die Phosphine werden durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angewandten Mengen:

$$\text{I. } 2C_2H_5J + 2PH_4J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_3J + ZnJ_2 + H_2O$$
$$\text{II. } 2C_2H_5J + PH_4J + ZnO = P(C_2H_5)_2H_2J + ZnJ_2 + H_2O.$$

Es entstehen also nur primäre und sekundäre Phosphine. Uebergiefst man das Produkt mit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylphosphin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die sekundäre Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zinkalkylen: $2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$.

In ihren Eigenschaften sind die Phosphine von den Alkoholbasen um ebenso viel verschieden, wie der Phosphor vom Stickstoff. Die primären und sekundären Phosphine sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so grofs, dafs einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere

sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein primäres Phosphin RPH_2 giebt hierbei eine zweibasische Säure, ein sekundäres Phosphin R_2PH eine einbasische Säure und ein tertiäres Phosphin R_3P — ein indifferentes Oxyd. Die Oxyde R_3PO verbinden sich mit Säuren.

$$C_2H_5P^{III}H_2 + O_3 = (C_2H_5)P^{V}O(OH)_2,$$
$$(C_2H_5)_2P^{III}H + O_2 = (C_2H_5)_2P^{V}O(OH),$$
$$(C_2H_5)_3P^{III} + O = (C_2H_5)_3P^{V}O.$$

Die primären, sekundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, die Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. (Nur die Salze der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich direkt mit CS_2 zu krystallisirten Verbindungen: $P(C_2H_5)_3.CS_2$.

Die tertiären Phosphine [z. B. $P(C_2H_5)_3$] verbinden sich direkt mit Alkyljodiden zu Jodiden von Phosphoniumbasen [$(C_2H_5)_4PJ$], welche in jeder Hinsicht den Jodiden der Ammoniumbasen entsprechen. Wie diese nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben auch die Jodide der Phosphoniumbasen, bei gleicher Behandlung, stark kaustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Körper, dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und Antimonverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass in den Körpern:

$$(C_2H_5)_4N.OH, \quad (C_2H_5)_4P.OH, \quad (C_2H_5)_4As.OH, \quad (C_2H_5)_4Sb.OH$$

die Anhäufung von vier Alkoholradikalen die specifischen Unterschiede der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

Bei der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockene Destillation macht sich aber die Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitrilbasen, die Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:

$$(CH_3)_4N.OH = (CH_3)_3N + CH_3.OH$$
$$(C_2H_5)_4N.OH = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$$
$$(CH_3)_4P.OH = (CH_3)_3PO + CH_4$$
$$(C_2H_5)_4P.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6.$$

In der Methylreihe ist aufserdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung $P(CH_3)_2$ bekannt.

Die Oxyphosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_4 = OH.C_nH_{2n}PO(OH)_2$ schliefsen sich den Phosphinen eng an. Diese Säuren entstehen durch Eintröpfeln von (1 Mol.) Phosphortrichlorid in (4 Mol.) Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und Versetzen des Produktes mit Wasser (FOSSEK, *M.* 5, 627). $C_5H_{10}O + PCl_3 + 3H_2O = C_5H_{13}PO_4 + 3HCl$. Die Oxyphosphinsäuren sind krystallinisch, nicht flüchtig. Sie reduciren weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol oder Aether und fast gar nicht in $CHCl_3$ oder Benzol. Von HJ werden sie zu Phosphinsäuren $C_nH_{2n+3}PO_3$ reducirt. Es sind starke zweibasische Säuren.

1. Methylphosphin $CH_5P = CH_3.PH_2$. *Bildung.* Aus CH_3J, PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 4, 605). Wird auch gebildet beim Erhitzen von Chloroform mit PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Heftig riechendes Gas, wird bei 0° und $1^3/_4$ Atmosphäre Druck flüssig. Siedep.: — 14° bei 758,5 mm. Bildet an der Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dabei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. Aether löst bei 0° 70 Vol. Methylphosphin. Wird von koncentrirter Salzsäure und noch leichter von koncentrirtem Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze $CH_3.PH_2.HJ$ u. a., die aber schon durch Wasser gespalten werden. — $CH_3.PH_2.HCl$. Vierseitige Blättchen, mit Aetherdämpfen flüchtig. — $CH_3.PH_2.HJ$. Blättchen.

Methylphosphinsäure $CH_5PO_3 = CH_3.PO(OH)_2$. *Darstellung.* Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade (HOFMANN, *B.* 5, 106). — In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.: 105°; verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr beständig. Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure (Unterschied von der isomeren methylphosphorigen Säure). Die neutralen Salze reagiren alkalisch, die sauren Salze sauer. — $Ba.(CH_4PO_3)_2$, leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt. — $Pb.CH_3.PO_3$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$, amorpher Niederschlag.

PCl_5 wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das **Chlorid** $CH_3.POCl_2$. Dasselbe ist krystallinisch, schmilzt bei 32° und siedet bei 163°. Von Wasser wird es explosionsartig in HCl und Methylphosphinsäure zersetzt (HOFMANN, *B.* 6, 306).

Dimethylphosphin $C_2H_7P = (CH_3)_2PH$. Bei 25° siedende Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (HOFMANN, *B.* 4, 610). Rauchende Salpetersäure oxydirt das salzsaure Salz zu

Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2PO.OH$ (HOFMANN, *B.* 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.: 76°, unzersetzt flüchtig. Einbasische Säure. — $(CH_3)_2PO_2Ag$, in Wasser äufserst leicht lösliche Nadeln.

PCl_5 erzeugt mit der Säure das **Chlorid** $(CH_3)_2POCl$, Krystalle, die bei 66° schmelzen und bei 204° sieden. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt als jenes der Methylphosphinsäure (HOFMANN, *B.* 6, 307).

Trimethylphosphin $C_3H_9P = (CH_3)_3P$. *Bildung.* Aus PCl_3 und Zinkmethyl (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 29). Bei der Einwirkung von PH_3 auf Methyljodid (DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 354; HOFMANN, *B.* 4, 205, 430). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Jodphosphonium auf 140° (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180). $3CS_2 + 4PH_4J = (CH_3)_3P.HJ + 3H_2S + 3PSJ$ (?). — *Darstellung.* Aus PCl_3 und $Zn(CH_3)_2$. — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedep.: 40—42°. — $[(CH_3)_3PHCl]_2.PtCl_4$. Undeutlich krystallisirter Niederschlag. — $2(CH_3)_3P.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662). — $(CH_3)_3PO$, zerfliefsliche Krystalle. — $(CH_3)_3PS$, vierseitige Prismen, Schmelzp.: 105°. — $(CH_3)_3PSe$. Schmelzp.: 84°.

Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(CH_3)_3.CS_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von CS_2 mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung, schon nach 24 Stunden, in Trimethylphosphinsulfid $P(CH_3)_3S$ über.

Trimethylphosphinoxydhydrat $(CH_3)_3P(OH)_2$ vgl. Triäthylphosphinoxydhydrat s. S. 1184.

Aethylester (Trimethyläthoxylphosphoniumhydrat) $C_5H_{15}PO_2 = C_2H_5O.P(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus dem Bromid der gebromten Base $(C_2H_4Br)P(CH_3)_3.Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 286). — $(C_5H_{14}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder, in Wasser äufserst leicht löslich.

Tetramethylphosphoniumjodid $C_4H_{12}PJ = (CH_3)_4PJ$. *Bildung.* Aus $(CH_3)_3P$ und CH_3J (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 31). Durch Erhitzen von 1 Mol. PH_4J mit 3 Mol. Holzgeist auf 180° neben $(CH_3)_3P$ (HOFMANN, *B.* 4, 208). - Glänzende Krystalle. Giebt mit Ag_2O das stark kaustische Tetramethylphosphoniumhydrat $(CH_3)_4P.OH$, welches sich bei der Destillation zersetzt in $(CH_3)_3PO$ und CH_4. — $[(CH_3)_4P.Cl]_2.PtCl_4$. Oktaëder, unlöslich in Wasser. — $(CH_3)_4PCl.AuCl_3$.

Dimethylphosphor $(C_2H_6P)_x = (CH_3)_2P$ entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Ueberleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (P. THÉNARD, *Berz. Jahresb.* 26, 598; *J.* 1847/48, 645) oder aus Phosphornatrium und Methyljodid (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.: 250°. Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation geht es in eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzung ein. $10(CH_3)_2P + 6HCl = 6(CH_3)_3P.HCl + (CH_3)_2P_4$ (gelbes Pulver).

2. Aethylphosphin $C_2H_7P = C_2H_5.PH_2$. *Bildung.* Aus PH_4J, C_2H_5J und ZnO (HOFMANN, *B.* 4, 432). Entsteht auch aus Aethylenbromid, PH_4J und ZnO (HOFMANN, *B.* 6, 302). — Siedep.: 25°; reagirt nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet. — $(C_2H_5)PH_2.HJ$, vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zersetzt; auch Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

Aethylphosphorchlorür $C_2H_5.PCl_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quecksilberäthyl und 4 Thln. PCl_3 auf 230° (MICHAELIS, *B.* 13, 2174). $Hg(C_2H_5)_2 + PCl_3 = C_2H_5.PCl_2 + Hg(C_2H_5).Cl$. — Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.: 110°. Raucht an der Luft. Wird von Wasser lebhaft zersetzt; die Lösung, mit rauchender Salpetersäure verdampft, liefert Aethylphosphinsäure.

Aethylphosphortetrachlorid $C_2H_5.PCl_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in Aethylphosphorchlorür (MICHAELIS). — Fest. Bildet mit wenig Wasser Aethylphosphoroxychlorid. Zersetzt sich beim Erhitzen im Rohr auf 160° in PCl_3, C_2H_5Cl und Aethylphosphorchlorür.

Aethylphosphoroxychlorid $C_2H_5.PCl_2O$. *Bildung.* Aus dem Tetrachlorid und Wasser (M.). — Flüssig. Siedep.: 175°. Wird lebhaft von Wasser zersetzt.

Aethylphosphinsäure $C_2H_7PO_3 = C_2H_5.PO(OH)_2$. In Wasser äufserst lösliche Krystalle, die bei 44° schmelzen und unzersetzt sieden (HOFMANN, *B.* 5, 110). — $C_2H_5.PO_3Ag_2$. Gelbes unlösliches Pulver.

Oxyäthylphosphinsäure $C_2H_7PO_4 = OH.CH(CH_3).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Acetaldehyd, PCl_3 und H_2O wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (s. S. 1185) (FOSSEK, *M.* 7, 31). Man fällt die mit Wasser stark verdünnte rohe Säure, in der Kälte, mit überschüssigem NH_3 und $Ca(NO_3)_2$, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den

Bleiniederschlag durch H_2S. — Krystallmasse. Schmelzp,: 74—78°. — $C_2H_5.PO_4.Ca$. Niederschlag, erhalten durch Kochen der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$.

Diäthylphosphin $C_4H_{11}P = (C_2H_5)_2PH$ (HOFMANN, *B.* 4, 433). Penetrant (aber anders als Aethylphosphin) riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85°; leichter als Wasser. Zieht begierig Sauerstoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindungen mit Säuren krystallisiren schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu flüssigen Verbindungen.

Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO.OH$ ist flüssig (H., *B.* 5, 110). — $Ag(C_2H_5)_2PO_2$, feine Nadeln.

Triäthylphosphin $C_6H_{15}P = P(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phosphornatrium und Aethyljodid (BERLÉ, *J.* 1855, 590). Beim Erhitzen von Phosphor, Aethyljodid und Zink auf 160° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 4). I. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_3P.HJ]ZnJ_2 + 2C_2H_4 + 2ZnJ_2$ und II. $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_4PJ].ZnJ_2 + 2ZnJ_2$. Aus PCl_3 und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 1; *Spl.* 1, 2). Aus PH_3 und Aethyljodid wie bei Trimethylphosphin (s. d.). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. PH_4J und 3 Mol. Alkohol acht Stunden lang auf 180°. Die Reaktion erfolgt ausschliefslich nach den Gleichungen: I. $PH_4J + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3P.HJ + 3H_2O$ und II. $PH_4J + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_4PJ + 4H_2O$. Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abgeschieden (HOFMANN, *B.* 4, 207).

Betäubend riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 127,5° bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei 15°. Entzündet sich im Chlorgase und zuweilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säuren. Die Salze sind meist zerfliefslich. — $[(C_2H_5)_3P.HCl]_2PtCl_4$. — $2[(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2$ entsteht, neben $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$, beim Erhitzen von Aethyljodid mit Phosphorzink auf 180° (CAHOURS, *A.* 122, 331). Aus Aethyljodid und PHZn (Einwirkungsprodukt von PH_3 auf Zinkäthyl bei — 4°) (DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei isomere Verbindungen $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, die durch Aether getrennt werden können. Ungelöst bleibt ein weifser Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen krystallisiren. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 100° geht der gelbe Körper in den weifsen über, ebenso wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit $(C_2H_5)_3P$ versetzt. Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei 150°. Wird er mit Wasser und $(C_2H_5)_3P$ gekocht, so entsteht die Verbindung $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2$, welche aber leicht Triäthylphosphin verliert und in den weifsen Körper $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ übergeht. Beide Isomere verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 350, 437). — $2(C_2H_5)_3P.PdCl_2$. — $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.PtCl_4$. — $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.2AuCl_3$. — $2(C_2H_5)_3P.AuCl$.

Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff $P(C_2H_5)_3.CS_2$. Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man CS_2 in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. (COS verbindet sich nicht mit $P(C_2H_5)_3$ — Unterschied und Nachweis von CS_2) (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäfsig löslich in CS_2, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in koncentrirter Salzsäure zur farblosen Lösung und wird daraus, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100° zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w. $4P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2H_2O = 2P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH + 3CS_2$. Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und Ag_2O oder $AgNO_3$ entsteht Triäthylphosphinsulfid. $P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2Ag_2O = P(C_2H_5)_3S + CO_2 + Ag_2S + 2Ag$. Mit H_2S entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper $C_8H_{17}PS_3$. — $[P(C_2H_5)_3.CS_2.HCl]_2.PtCl_4$. Hellgelb, amorph; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung $C_8H_{17}PS_3 = P(C_2H_5)_3.CS_2.CH_2S$. Erhitzt man den Körper $P(C_2H_5)_3.CS_2$ mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf 100°, so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung $C_8H_{17}PS_3$ gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 489). $3P(C_2H_5)_3CS_2 + H_2S = 2P(C_2H_5)_3S + C_8H_{17}PS_3 + CS_2$. — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heifsem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Lösen in heifsem Wasser in CS_2 und eine Base $P(C_2H_5)_3(SCH_3).OH$. — $C_8H_{17}PS_3 + H_2O = C_7H_{19}PSO + CS_2$.

Die Base $C_7H_{19}POS$ liefert ein Jodid $C_7H_{18}PSJ$, das schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisirt. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber, AgJ und Ag_2S bestehender Niederschlag, während $P(CH_3)(C_2H_5)_3.OH$ und andere Körper in Lösung bleiben.

Triäthylphosphinoxyd $C_6H_{15}PO = (C_2H_5)_3PO$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 18). Aus Aethylphosphorigsäurechlorid $Cl_2P(OC_2H_5)$ und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. weifsen Phosphor mit

13 Thln. C_2H_5J 24 Stunden lang auf 180° und kocht dann den Röhreninhalt so lange mit Alkohol (97 %), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destillirt (CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359). CARIUS (*A.* 137, 119) giebt die (unwahrscheinlichen) Gleichungen: $2P + 4C_2H_5J = (C_2H_5)_4PJ.PJ_3$ und $(C_2H_5)_4PJ.PJ_3 + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3PO + C_2H_6 + PH_3O_3 + 4C_2H_5J$.

Feine Nadeln. Schmelzp.: 52,9° (PEBAL, *A.* 120, 194). Siedep.: 242,9° (CRAFTS, SILVA). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Verdampfen zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. Sehr beständig: Cl, Br, H_2S, Na sind ohne Wirkung.

$2(C_2H_5)_3PO.ZnJ_2$. Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). — $2(C_2H_5)_3PO.CuSO_4$. Grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). — $(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2$. Aeufserst zerfliefsliche Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxyd entstehen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) entsteht hierbei die bei 127,5° schmelzende Verbindung $(C_2H_5)_3PO.HCl$. — $3(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2.PtCl_4$. Orangerothe, monokline, sechsseitige Tafeln. Entsteht aus $(C_2H_5)_3PO$ und einer Lösung von $PtCl_4$ in absolutem Alkohol (HOFMANN). — $(C_2H_5)_3PS$. Hexagonale Prismen. Schmelzp.: 94°. — $(C_2H_5)_3PSe$. Bei 112° schmelzende Krystalle.

Ein Triäthylphosphinoxydhydrat $P(C_2H_5)_3(OH)_2$ ist nicht bekannt, wohl aber existiren Monoalkylderivate (Aether) desselben. Sie entstehen aus den substituirten Phosphinen $(C_nH_{2n}Br).PR_3.Br$ und Silberoxyd. $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br + Ag_2O + H_2O = (C_nH_{2n}.OH).PR_3.OH + 2AgBr$.

Methyläther (Methoxyltriäthylphosphoniumhydrat) $C_7H_{19}PO_2 = CH_3O.P(C_2H_5)_3.OH$. Das Jodid $C_7H_{18}POJ = CH_3O.P(C_2H_5)_3J$ entsteht direkt bei der Einwirkung von Methylenjodid auf eine ätherische Lösung von $P(C_2H_5)_3$, neben anderen Jodiden (HOFMANN, *J.* 1860, 342). Es ist in Wasser und Alkohol äufserst löslich. — Die freie Base ist stark kaustisch. — Das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Aus dem Jodid der jodirten Base $CH_2J.P(C_2H_5)_3.J$ entsteht durch Silberoxyd nur $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$.

Aethyläther (Triäthyläthoxylphosphoniumhydrat) $C_8H_{21}PO_2 = C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4Br).P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 165). — Ein äufserst zerfliefslicher Syrup, der beim Erhitzen zerfällt. $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH = P(C_2H_5)_3O + C_2H_4 + H_2O$. — Das Chlorid giebt beim Behandeln mit PBr_5 das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl$. — $(C_8H_{20}PO.Cl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, reguläre Oktaëder, in heifsem Wasser leicht löslich. — $C_8H_{20}POCl.AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. — $C_8H_{20}PO.J$. Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Tetrāthylphosphoniumjodid $C_8H_{20}PJ = (C_2H_5)_4PJ$. *Bildung.* Aus $(C_2H_5)_3P$ und C_2H_5J (CAHOURS, HOFMANN, *B.* 104, 16). Aus Phosphorzink und Aethyljodid oder $PH_3.HJ$ und Alkohol (s. Triäthylphosphin). — In Wasser sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden (HOFMANN, CAHOURS, *A.* 104, 15). — Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphoniumbase $(C_2H_5)_4P(OH)$, eine zerfliefsliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. Die Base zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd. Ihre Salze sind sehr zerfliefslich. — $2(C_2H_5)_4PCl.ZnCl_2$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Zinkäthyl (PEBAL, *A.* 120, 198). Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. — $3P(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblose, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). — $(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$ (H., C.). — $3P(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). — $(C_2H_5)_4PJ_3$. Braune Blätter. Schmelzp.: 66—67° (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770). — $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ (CAHOURS). — $(C_2H_5)_4PJ.TlJ_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). — $3P(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$. Goldgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). — $3P(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Ziegelrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340).

Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorid $C_8H_{19}PCl_2 = CH_2Cl.CH_2.P(C_2H_5)_3Cl$. *Bildung.* Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Aethylenchlorid in der Kälte (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. — $[C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln.

Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid $C_8H_{19}PBr_2 = CH_2Br.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$. *Bildung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und überschüssigem Aethylenbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 154). — Rhombendodekaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. — Silbersalze entziehen, in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht aber sofort die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$. Erhitzt man das Bromid mit Silberacetat und Wasser auf 100°, so bildet sich das Acetat der Vinylbase

$C_2H_3.P(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$. — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Tetraäthylphosphoniumbromid $(C_2H_5)_4PBr$ übergeführt. — Das Bromid $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ kann mit alkoholischem Kali ohne Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm aber leicht beide Bromatome entzogen. Es verbindet sich mit $P(C_2H_5)_3$, $As(C_2H_5)_3$, NH_3 etc. zu Bromiden zweisäuriger Basen $P_2(C_2H_5)_6Br_2$ .... — Die freie Base $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.OH$ gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig und wandelt sich rasch in die Oxyäthylbase um.

$[C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Hellorangegelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$. Schwer löslich in Wasser. — $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3J$. Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln.

Gemischte Phosphorbasen. **Methyltriäthylphosphoniumjodid** $C_7H_{18}PJ = (CH_3)(C_2H_5)_3PJ$. *Bildung.* Aus $P(C_2H_5)_3$ und CH_3J (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 26). — Krystalle. — $(P.C_7H_{18}Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder; unlöslich in Alkohol.

Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorid $C_7H_{17}PCl_2 = CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben $P_2CH_2(C_2H_5)_6.Cl_2$, aus Methylenchlorid CH_2Cl_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1861, 487); beim Zerlegen der Verbindung von $P(C_2H_5)_3$ und CCl_4 mit Wasser (H.). — $2[CH_2Cl.P(C_2H_5)_3Cl].PtCl_4$. In Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodmethyltriäthylphosphoniumjodid $C_7H_{17}PJ_2 = CH_2J.P(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus CH_2J_2 und $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatom eliminirt, unter Bildung von $CH_2J.P(C_2H_5)_3.OH$ etc. — $[CH_2J.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Trimethyläthylphosphoniumjodid $C_5H_{14}PJ = (CH_3)_3(C_2H_5)PJ$. Krystalle (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 33). — $(P.C_5H_{14}Cl)_2.PtCl_4$. Oktaëder.

3. Isopropylphosphin $C_3H_9P = C_3H_7.PH_2$. Siedep.: 41° (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Leichter als Wasser und darin unlöslich.

Isopropylphosphorchlorid $C_3H_7.PCl_2$. *Bildung.* Aus $Hg(C_3H_7)_2$ und PCl_3 (MICHAELIS, *B.* 13, 2175). — Flüssig. Siedep.: 135°.

Isopropylphosphinsäure $C_3H_9PO_3 = C_3H_7.PO(OH)_2$. Paraffinartige Masse. Schmelzp.: 60—70° (HOFMANN, *B.* 6, 304). Löslich in Wasser.

Oxypropylphosphinsäure $C_3H_9PO_4 = OH.CH(C_2H_5).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Propionaldehyd, PCl_3 und H_2O wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (s. S. 1186) (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 30). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. — $Ca.C_3H_7PO_4$. Wird durch Kochen der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$ gefällt. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Diisopropylphosphin $C_6H_{15}P = (C_3H_7)_2PH$. Siedep.: 118° (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Die **Diisopropylphosphinsäure** $(C_3H_7)_2PO(OH)$ ist ölig, in Wasser unlöslich.

Triisopropylphosphin $C_9H_{21}P = (C_3H_7)_3P$. Flüssig (H., *B.* 6, 295). — $(C_3H_7)_3P.HJ$. Schöne Krystalle; äufserst löslich in Wasser.

Tetraisopropylphosphoniumjodid $C_{12}H_{28}PJ = (C_3H_7)_4PJ$ (HOFMANN, *B.* 6, 295). Würfel und Oktaëder.

Methylisopropylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)(C_3H_7)PH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.PH_2$ und CH_3J (H., *B.* 6, 299). — Siedep.: 78—80°.

4. Isobutylphosphin $C_4H_{11}P = C_4H_9.PH_2$. Siedep.: 62° (HOFMANN, *B.* 6, 296).

Isobutylphosphinsäure $C_4H_{11}PO_3 = C_4H_9.PO(OH)_2$. Paraffinartig. Schmelzp.: 100° (H., *B.* 6, 304). — $Ag_2.C_4H_9PO_3$. Amorpher Niederschlag.

Oxyisobutylphosphinsäure $C_4H_{11}PO_4 = OH.CH(C_3H_7).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Isobutyraldehyd und PCl_3 wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (FOSSEK, M., 5, 641). — Krystallinische Masse oder trimetrische Tafeln. Schmelzp.: 168—169°. Wird von HJ zu Isobutylphosphinsäure reducirt.

$Ba(C_4H_{10}PO_4)_2$. — $Ba.C_4H_9PO_4$.

Diisobutylphosphin $C_8H_{19}P = (C_4H_9)_2PH$. Siedep.: 153° (H., *B.* 6, 296).

Diisobutylphosphinsäure $C_8H_{19}PO_2 = (C_4H_9)_2PO.OH$ ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amorph.

Triisobutylphosphin $C_{12}H_{27}P = (C_4H_9)_3P$. Siedep.: 215° (H., *B.* 6, 296).

Tetraisobutylphosphoniumjodid $C_{16}H_{36}PJ = (C_4H_9)_4PJ$. Krystallinisch (H., *B.* 6, 297).

Isopropylisobutylphosphin $C_7H_{17}P = (C_3H_7)(C_4H_9)PH$. *Bildung.* Aus $C_3H_7.PH_2$ und C_4H_9J (H., *B.*, 6, 300). — Siedep.: 139—140°.

Aethylisopropylisobutylphosphin $C_9H_{21}P = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$. Siedep.: 190° (H., *B.* 6, 300). — $C_9H_{21}P.HJ$. Krystalle.

Methyltriisobutylphosphoniumjodid $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$. Krystalle (HOFMANN, *B.* 6, 300).

Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)PJ$. Krystalle (H.).

5. **Isoamylphosphin** $C_5H_{13}P = C_5H_{11}.PH_2$. Siedep.: 106—107° (HOFMANN, *B.* 6, 297).

Isoamylphosphinsäure $C_5H_{13}PO_3 = C_5H_{11}.PO(OH_2)$. Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 160° (H., *B.* 6, 305). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $Ag_2.C_5H_{11}PO_3$. Amorph (H., *B.* 6, 305).

Chlorisoamylphosphinsäure $C_5H_{12}ClPO_3 = CHCl(C_4H_9).PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen des Chlorids $C_5H_{10}POCl_3$ (s. u.) mit Wasser (FOSSEK, *M.* 7, 24). — Krystallinisch. Wird durch Zn + HCl und durch Natriumamalgam nicht verändert. — — $Ca.C_5H_{10}ClPO_3$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_9H_{20}ClPO_3 = C_5H_{10}ClPO_3(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_5H_{10}POCl_3$ und Aethylalkohol (FOSSEK). — Gelbliches Oel.

Chlorid $C_5H_{10}POCl_3 = (C_5H_{11})ClPO.Cl_2$. *Bildung.* Aus Oxyisoamylphosphinsäure und (3 Mol.) PCl_5 (FOSSEK, *M.* 7, 22). — Dickflüssig. Siedep.: 106—109° bei 12 mm. Giebt mit Wasser Chlorisoamylphosphinsäure.

Oxyisoamylphosphinsäure $C_5H_{13}PO_4 = OH.CH(C_4H_9).PO(OH)_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt, unter Kühlung, in (4 Mol.) Isovaleraldehyd (1 Mol.) PCl_3 und giefst das Produkt in die zwanzigfache Menge Wasser. Es bilden sich hierbei zwei Schichten; die untere, wässerige Schicht wird abgehoben, durch ein nasses Filter filtrirt und im Wasserbade verdunstet (FOSSEK, *M.* 5, 627). — Perlmutterglänzende, wallrathähnliche Schuppen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 183—184°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in H_3PO_3 (resp. PH_3 und H_3PO_4) und Isovaleraldehyd. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Auch koncentrirte Salpetersäure und Königswasser wirken sehr schwer ein. Chamäleonlösung bewirkt aber rasch Spaltung in Isovaleraldehyd und H_3PO_4. Mit PCl_5 entsteht das **Chlorid** $C_5H_{10}POCl_3$. Wird von HJ zu Isoamylphosphinsäure reducirt. — $Ba(C_5H_{12}PO_4)_2$. Sauer reagirende Krystalle. In heifsem Wasser leichter löslich als in kaltem. — $Ba.C_5H_{11}PO_4 + 2H_2O$. Eine mit Aetzbaryt neutralisirte Lösung der Säure scheidet beim Aufkochen einen flockigen Niederschlag des neutralen Salzes aus, der bald körnig-krystallinisch wird. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. — $Ag_2.C_5H_{11}PO_4$. Käsiger Niederschlag.

Diisoamylphosphin $C_{10}H_{23}P = (C_5H_{11})_2PH$. Siedep.: 210—215° (HOFMANN, *B.* 6, 298). — $(C_5H_{11})_2PH.HJ$.

Diisoamylphosphinsäure $C_{10}H_{23}PO_2 = (C_5H_{11})_2PO.OH$ ist ölig (H., *B.* 6, 305).

Triisoamylphosphin $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$. Siedep.: 300° (H., *B.* 6, 298).

Triisoamylphosphinoxyd $C_{15}H_{33}PO = (C_5H_{11})_3PO$. Krystallinisch. Schmelzp.: 60 bis 65° (H., *B.* 6, 306).

Tetraisoamylphosphoniumjodid $C_{20}H_{44}PJ = (C_5H_{11})_4PJ$. Krystallinisch (H., *B.* 6, 299).

Trimethylisoamylphosphoniumjodid $C_8H_{20}PJ = (CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$. Nadeln (aus absolutem Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 34). — $(C_8H_{20}PCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Triäthylisoamylphosphoniumjodid $C_{11}H_{26}PJ = (C_2H_5)_3(C_5H_{11})PJ$. Krystalle (C., H.). — $(C_{11}H_{26}PCl)_2.PtCl_4$. Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

6. **Oenanthylphosphinsäure** $C_7H_{17}PO_3 = C_6H_{13}.CH_2.PO(OH)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Oxyönanthylphosphinsäure mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Schmelzp.: 106°. Quillt in wenig Wasser zu einer Gallerte auf. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Oxyönanthylphosphinsäure $C_7H_{17}PO_4 = OH.CH(C_6H_{13}).PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol mit PCl_3 u. s. w. (FOSSEK, *M.* 7, 27). — Monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 28). Täfelchen (aus Wasser). Erweicht bei 165° und schmilzt bei 185°. — $Ca.C_7H_{15}PO_4$. Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem.

7. **Normaloktylphosphin** $C_8H_{19}P = C_8H_{17}.PH_2$. *Bildung.* Aus (Heracleumöl-)Oktyljodid, PH_4J und ZnO bei 170° (MÖSLINGER, *A.* 185, 65). — Siedep.: 184—187°; spec. Gew. = 0,8209 bei 17°. — $C_8H_{19}P.HJ$. Krystallinisch, löslich in Aether.

B. Phosphine $C_nH_{2n+1}P$.

1. Vinyltriäthylphosphoniumhydrat $C_8H_{19}PO = C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Acetat entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$, Silberacetat und H_2O bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 173). Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Aethylenbase $C_2H_4.P(C_2H_5)_3NH_3(HO)_2$. Auch beim Erhitzen von $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6(HO)_2$ auf 200° (*J.* 1860, 338), der Oxäthylbase $(C_2H_4.OH)P(C_2H_5)_3(OH)$ oder des Bromids $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ [$= C_2H_3.P(C_2H_5)_3Br + HBr$] scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und Ag_2O entsteht fast ausschliesslich die Aethoxylbase $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$. — $(C_8H_{18}P.Cl)_2.PtCl_4$ Oktaëder.

Triäthylallylphosphoniumjodid $C_9H_{20}PJ = (C_3H_5)(C_2H_5)_3PJ$. *Bildung.* Aus Triäthylphosphin und C_3H_5J (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisirt schwer, das Platindoppelsalz krystallisirt oktaëdrisch.

C. Diphosphine.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin ganz wie auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus welcher überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.

$$CH_2Cl.CH_2Cl + P(C_2H_5)_3 = P(C_2H_5)_3(CH_2Cl.CH_2).Cl \text{ und}$$
$$P(C_2H_5)_3.(CH_2Cl.CH_2).Cl + P(C_2H_5)_3 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2.$$

Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten werden. Beim Behandeln der gechlorten Base mit NH_3, $As(C_2H_5)_3$ u. s. w. entstehen gemischte zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

1. Methylenhexäthyldiphosphoniumchlorid $C_{13}H_{32}P_2Cl_2 = CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$. *Bildung.* Aus $CH_2.Cl_2$ und (2 Mol.) $P(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *J.* 1860, 487). — Das Chlorid zerfällt mit H_2O augenblicklich: $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3.P(C_2H_5)_3.Cl + (C_2H_5)_3PO + HCl$.

2. Hexamethyläthylendiphosphoniumhydrat $C_2H_4.P_2(CH_3)_6(HO)_2$. *Bildung.* Das Bromid $C_8H_{22}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$ entsteht aus $C_2H_4.Br_2$ und überschüssigem $P(CH_3)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 287). — Monokline, äufserst zerfliefsliche Krystalle. — Das entsprechende Jodid $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.J_2$ bildet schwerlösliche Nadeln. — $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus Salzsäure in goldgelben Blättchen; in Wasser fast unlöslich.

Aethylenhexäthyldiphosphoniumbromid $C_{14}H_{34}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4.Br_2$ und 2 Mol. $P(C_2H_5)_3$ in ätherischer Lösung (HOFMANN. *A. Spl.* 1, 177). — Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Chlorid $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$ bildet in H_2O und Alkohol äufserst lösliche Blätter. — Das Jodid $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.J_2$ bildet trikline Nadeln. Es löst sich schwer in Alkohol. 100 Thle. H_2O lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei 12° 3,08 Thle. Salz. Es ist unlöslich in mäfsig koncentrirter Kalilauge. Schmelzp.: 231°.

$C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$. Krystallisirt aus HCl in orangerothen, monoklinen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. — $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$. Weifse Krystalle; entsteht aus dem Bromid und Ag_2O. Wird durch H_2O zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äufserst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über 160° in $(C_2H_5)_3P$, $(C_2H_5)_3PO$ und C_2H_4. Unterbricht man das Erhitzen, wenn die Temperatur auf 190° gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradiphosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$ auftritt (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 208). Sie giebt mit HCl und $PtCl_4$ einen amorphen, schmutziggelben Niederschlag $C_{14}H_{34}P_2Cl_2.PtCl_4$, der sich leicht in siedendem Wasser löst. Das Jodid dieser Base ist gummiartig und nimmt allmählich krystallinische Struktur an. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

Trimethyläthylentriäthyldiphosphoniumbromid $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_3(C_2H_5)_3.Br_2$. Entsteht aus dem Bromid der gebromten Base $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$ und $P(CH_3)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 280). — $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe Schuppen.

Gemischte Phosphine (Phosphamine). **Aethylentriäthylphosphammoniumbromid** $C_8H_{22}NPBr_2 = Br.NH_3.CH_2.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$. *Bildung.* Entsteht aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Die

freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in NH_3 und die Vinylbase $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.OH$ zerfällt.

$C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$. Blassgelbe, trikline Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(CH_3)Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Methylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 295). — $C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, in H_2O ziemlich schwer löslich.

Trimethyläthylentriäthylphosphammoniumbromid $C_{11}H_{28}NPBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.N(CH_3)_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und Trimethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 303). — $C_{11}H_{28}NPCl_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethylenteträthylphosphammoniumbromid $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(C_2H_5).Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Aethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 296). — $C_{10}H_{26}PNCl_2.PtCl_4$. Monokline, orangegelbe Nadeln.

Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH(C_2H_5)_2.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.Br$ und Diäthylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 302). — $C_{12}H_{30}PNCl_2.PtCl_4$. Rektanguläre Tafeln.

D. Triphosphine.

Formylnonäthyltriphosphoniumchlorid $C_{19}H_{46}P_3Cl_3 = CHP_3(C_2H_5)_9.Cl_3$. *Bildung.* Perchlormethan CCl_4 wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin. Wird das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt $PtCl_4$ zunächst $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$. Die Mutterlauge liefert Krystalle von $[(CH_2Cl).P(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$ (HOFMANN, *J.* 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: I. $CCl_4 + 4P(C_2H_5)_3 = C(C_2H_5)_{12}P_4.Cl_4$ und $C(C_2H_5)_{12}P_4Cl_4 + H_2O = CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + (C_2H_5)_3PO + HCl$. — II. $CCl_4 + 3P(C_2H_5)_3 = CCl(C_2H_5)_9P_3.Cl_3$ und $CCl(C_2H_5)_9P_3.Cl_3 + 2H_2O = CH_2Cl(C_2H_5)_3P.Cl + 2(C_2H_5)_3PO + 2HCl$. — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in H_2O unlöslich, krystallisirt aus heifser Salzsäure in rektangulären Blättchen (HOFMANN, *J.* 1859, 377).

Formylnonäthyltriphosphoniumjodid $C_{19}H_{46}P_3J_3 = CHP_3(C_2H_5)_9.J_3$. *Bildung.* Aus Jodoform und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit Silbersalzen können andere Salze dargestellt werden, z. B. $[CH(C_2H_5)_9P_3.Cl_3]_2.3PtCl_4$ (s. oben). Silberoxyd wirkt jedoch nach der Gleichung ein: $2CH(C_2H_5)_9P_3J_3 + 3Ag_2O + 3H_2O = 4(C_2H_5)_3PO + 2P(C_2H_5)_3(CH_3).OH + 6AgJ$.

E. Säurephosphide.

1. Chloracetylphosphid $C_2H_4ClPO = CH_2Cl.CO.PH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von PH_3 in Chloracetylchlorid (STEINER, *B.* 8, 1179). — Pulver. Zerfällt in feuchtem Zustande langsam in PH_3 und Chloressigsäure.

Trichloracetylphosphid $C_2H_2Cl_3PO = CCl_3.CO.PH_2$. *Bildung.* Aus Trichloracetylchlorid und PH_3 (CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 309). — Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

2. Triäthylallylphosphorthioharnstoff $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3.CS.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 47). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 68°. Zerfällt beim Erhitzen in Triäthylphosphinsulfid und Allylisocyanid (H., *B.* 3, 766). $CS.NP(C_2H_5)_3(C_3H_5) = P(C_2H_5)_3S + C_3H_5.NC$. — $(C_{10}H_{20}NPS.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, schuppiger Niederschlag; schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Oele.

F. Phosphidocarbonsäuren.

1. Trimethylphosphidoessigsäure (Phosphorbetaïn) $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P{<}{CH_2 \atop CO}{>}O$. *Bildung.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei 100° (A. MEYER, *B.* 4, 736). — Neutral reagirende, krystallinische Masse. — $(C_5H_{11}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser. — $C_5H_{11}PO_2.HJ$. Leicht in Wasser lösliche Blättchen.

Das Chlorid des **Triäthylphosphidoessigsäureesters** $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P.CH_2.CO_2.C_2H_5$ entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit Ag_2O die freie Säure $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ als strahlige Masse. — $(C_8H_{17}PO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_8H_{17}PO_2)_2.HJ$.

2. Cholphosphinsäure s. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ S. 666.

G. Phosphorhaltige Ketonderivate.

1. Acetonylphosphinige Säure (Acetonphosphorige Säure) $C_3H_7PO_3 = CH_3.CO.CH_2.P(OH)_2$. *Bildung.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* 1864, 329). — $Ba(C_3H_6PO_3)_2$. Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Durch 24stündiges Kochen von Aceton mit Phosphor erhielt ZEISE (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbekannter Zusammensetzung.

2. Diacetonphosphorchlorür $C_6H_{10}O_2PCl = \frac{(CH_3)_2.C—O}{CH_3.CO.CH.PCl}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 80 g sublimirtem Chloraluminium in ein Gemisch aus 500 g PCl_3 und dem $2^1/_2$fachen Volumen reinen (durch $CaCl_2$ von Holzgeist befreitem) Aceton (MICHAELIS, *B.* 18, 899). Man erwärmt zuletzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und behandelt die dicke Masse wiederholt mit Ligroïn. Die filtrirte Ligroïnlösung wird erst im Wasserbade, dann direkt bis auf 130° abdestillirt und der Rückstand wieder mit Ligroïn ausgeschüttelt. Hierbei bleibt ein Rest A ungelöst. Die Ligroïnlösung wird im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. Den bei 154° bei 100 mm Druck übergehenden Antheil kühlt man ab und presst das auskrystallisirte Produkt ab.

Krystalle. Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 154° bei 100 mm; 235° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,209 bei 17,5°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in HCl und Diacetonphosphinsäure; mit Alkohol entsteht ein Ester. Löst sich unzersetzt in absolutem Aether und Ligroïn. Nimmt direkt (2 Atome) Chlor und Brom auf. Durch Bromwasser wird leicht Phosphorsäure abgespalten.

Diacetonphosphortrichlorid $C_6H_{10}O_2PCl_3 = \frac{(CH_3)_2.C.O.PCl_2}{CH_3.CO.CHCl}$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Chlorürs $C_6H_{10}O_2PCl$ in Ligroïn (MICHAELIS, *B.* 18, 901). — Krystallmasse. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Ligroïn und besonders in Aether. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit $AgNO_3$ fallen nur 2 Mol. AgCl aus. Erst bei längerem Kochen fällt noch 1 Mol. AgCl aus; die Lösung hält dann Phosphorsäure und Mesityloxyd. $C_6H_{10}O_2.PCl_3 + 2H_2O = C_6H_{10}O_2.P(OH)_2Cl + 2HCl$ und $C_6H_{10}O_2.P(OH)_2Cl + H_2O = C_6H_{10}O + H_3PO_4 + HCl$.

Chlorobromid $C_6H_{10}O_2PClBr_2 = \frac{(CH_3)_2.C.O.PClBr.}{CH_3.CO.CHBr}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Brom in Ligroïn in eine Lösung von Diacetophosphorchlorür in Ligroïn (MICHAELIS, *B.* 18, 900). Man wäscht das ausgefällte Produkt mit Ligroïn und dann mit etwas Aether. — Krystallmasse. Schmelzp.: 142°. Raucht schwach an der Luft. Schwer löslich in Ligroïn, leichter in Aether. Wird von Wasser langsam zerlegt in HCl, HBr, H_3PO_4 und Mesityloxyd.

Diacetonphosphinsäure (Isopropylacetonylphosphinsäure) $C_6H_{13}PO_4 + H_2O = (CH_3)_2.CH.CH(CO.CH_3).PO(OH)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Diacetonphosphorchlorür mit Wasser (MICHAELIS, *B.* 18, 902). $C_6H_{10}O_2.PCl + 2H_2O = C_6H_{13}PO_4 + HCl$. — *Darstellung.* Siehe Diacetonphosphorchlorid. Der Rest A wird mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung eingedampft. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°. Wird bei 100—110° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Wird von rauchender Salpetersäure zu Isopropylphosphincarbonsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird aller Phosphor als H_3PO_4 abgeschieden. — Zweibasche Säure. — $NH_4.C_6H_{12}PO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(NH_4)_3(C_6H_{11}PO_4)_2H + 2H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.C_6H_{12}PO_4$. Zerfliefsliches Gummi. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $K.C_6H_{12}PO_4 + C_6H_{13}PO_4$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Mg.C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$.

Blättchen. In heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — $Ba(C_6H_{12}PO_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $Ba(OH)_2$ erhalten. Trimetrische Tafeln. Wird erst bei 170° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, mit $4^1/_2H_2O$ niedergeschlagen. — $Pb.C_6H_{11}PO_4$. Niederschlag. Löst man das Salz in Essigsäure und versetzt mit NH_3, so fällt ein Salz $Pb.C_6H_{11}PO_4 + {}^1/_2 PbO$ als Pulver aus. — $Ag_2.C_6H_{11}PO_4$. Niederschlag.

Diacetonphosphinsäureoxim $C_6H_{14}NPO_4 = (CH_3)_2.CH.CH\langle{}^{PO(OH)_2}_{C(N.OH).CH_3}$. *Bildung.* Bei sechsstündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Diacetonphosphinsäure mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ($^1/_2$ Mol.) Na_2CO_3 (MICHAELIS, *B.* 18, 906). Man verdampft zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 169—170°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Starke zweibasische Säure.

3. Isopropylphosphincarbonsäure $C_4H_9PO_5 = CH_3.CH(CO_2H).CH_2.PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *B.* 18, 906). Man verdampft das Gemenge, löst den Rückstand in möglichst wenig heifsem Wasser und übersättigt die filtrirte Lösung mit einer heifsen Barytlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser behandelt, wobei Bleiphosphat ungelöst bleibt. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ba_3(C_4H_6PO_5)_2$ (bei 180°). Glänzende, sehr dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in heifsem. — $Ag_3.C_4H_6PO_5$. Krystallinischer Niederschlag.

H. Phosphonitrile.

Cyanphosphor $C_3N_3P = P(CN)_3$. *Bildung.* Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von Cyansilber mit Phosphorchlorür PCl_3 auf 130—140° (HÜBNER, WEHRHANE, *A.* 128, 254; 132, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrome abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 200°. Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in $CHCl_3$, PCl_3, CS_2 und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCN und Phosphorigsäureester.

Cyanäthylphosphid $C_3H_6NP = C_2H_5.PH.CN$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf 100° (DARMSTÄDTER, HENNINGER, *B.* 3, 179). $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = C_2H_5.PHCN + HCl + C_2H_6O$. — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Rhodanphosphor $C_3N_3PS_3 = P(CNS)_3$. *Darstellung.* Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl. PCl_3 hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 20°. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen. Fängt bei 260—270° zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von CS_2. Spec. Gew. = 1,625 bei 18°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, CS_2. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

XLVI. Arsenverbindungen.

A. Arsine $C_nH_{2n+3}As$.

Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodiden und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen aufserdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit). Durch Erhitzen von Natriumarsenit mit Methyljodid wird Arsenmethylsäure gebildet.

1. Methylverbindungen. 1. **Arsenmonomethylchlorid** $As(CH_3)Cl_2$. *Bildung.* Kakodyltrichlorid $As(CH_3)_2Cl_3$ zerfällt schon bei 40—50° in Arsenmethylchlorid und CH_3Cl

(BAEYER, *A.* 107, 263). $As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl$. — Flüssig, siedet bei 133°. Raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Absorbirt bei — 10° Chlor unter Bildung von krystallisirtem **Tetrachlorid** $As(CH_3)Cl_4$, das aber schon bei 0° in CH_3Cl und $AsCl_3$ zerfällt (BAEYER, *A.* 107, 257). Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$.

Arsenmethyloxyd $As(CH_3)O$ erhält man aus dem Chlorid und Potasche. Es krystallisirt aus CS_2 würfelförmig, schmilzt bei 95°, riecht nach Asa foetida und zersetzt sich beim Destilliren (BAEYER). Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd $As(CH_3)O$ verbindet sich mit HJ zum **Jodid** $As(CH_3)J_2$, welches auch aus Kakodyl oder Kakodyljodid und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

Arsenmethylsulfid $As(CH_3)S$. *Bildung.* Aus $As(CH_3)Cl_2$ und H_2S (BAEYER). — Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in CS_2.

Arsenmethyldisulfid $As(CH_3)S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine angesäuerte Lösung von Arsenmethylsäure (G. MEYER, *B.* 16, 1440). $H_2.As(CH_3)O_3 + 2H_2S = As(CH_3)S_2 + 3H_2O$. — Blassgelb. Unlöslich in CS_2, löslich in NH_3 und daraus durch HCl fällbar. Schäumt beim Erhitzen und entwickelt Methylsulfid. $2As(CH_3)S_2 = (CH_3)_2S + As_2S_3$.

Arsenmethylsäure $CH_3.AsO(OH)_2$ kann aus dem Chlorid $As(CH_3)Cl_2$ mit überschüssigem Silberoxyd oder aus dem Oxyd $As(CH_3)O$ und HgO bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man vermittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus Diesem durch H_2SO_4 die freie Säure (BAEYER). Entsteht auch beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Natriumarsenit mit Methyljodid und Alkohol (G. MEYER, *B.* 16, 1440). $Na_3.AsO_3 + CH_3J = Na_2.As(CH_3)O_3 + NaJ$. — Große Blätter (aus Alkohol), die sich leicht in Wasser lösen. Sie ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt. — $Ca.As(CH_3)O_3 + H_2O$. Krystallinisch. Löslich in verdünnter Essigsäure; wird aus dieser Lösung, nach dem Uebersättigen mit NH_3, krystallinisch gefällt (M.). — $Ba.As(CH_3)O_3 + 5H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine Krystalle.

2. **Dimethylarsen** (Kakodyl) $(C_2H_6As)_2 = [As(CH_3)_2]_2$. Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht. $As_2O_3 + 4K.C_2H_3O_2 = [As(CH_3)_2]_2O + 2K_2CO_3 + 2CO_2$. Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kadokylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Kakodylchlorid $As(CH_3)_2Cl$. Beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer CO_2-Atmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen $As_2(CH_3)_4$ (BUNSEN, *A.* 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Methyljodid und Arsennatrium.

Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisirt bei — 6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4$. Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder dreiwerthigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgase. Bei gemäßigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Methyljodid wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodid: $2As(CH_3)_2 + 2CH_3J = As(CH_3)_4J + As(CH_3)_2J$. Ebenso wirkt Aethyljodid (CAHOURS, *A.* 122, 209). $2As(CH_3)_2 + 2C_2H_5J = As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J + As(CH_3)_2J$.

Kakodyloxyd $C_4H_{12}As_2O = [As(CH_3)_2]_2O$ (BUNSEN, *A.* 31, 175; 37, 6). *Darstellung.* Durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrome (BAEYER, *A.* 107, 282). — In Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Erstarrt bei — 25° zu Krystallschuppen. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,462 bei 15°. Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel $As_2(CH_3)_4O$. Oxydirt sich langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Verbindet sich mit Säuren.

Die Verbindung $As_2(CH_3)_4O.2HgCl_2$ entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'scher Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 28,8 Thle. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht $As(CH_3)_2Cl$ über.

$As(CH_3)_2Cl$. Etwas über 100° siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von $As(CH_3)_2Cl_3$. — Oxychlorür $6As(CH_3)_2Cl + [As(CH_3)_2]_2O$. *Bildung.* Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 109°. Dampfdichte gef. = 5,46 (= $^1/_7$ der theoretischen Dampfdichte). — $2As(CH_3)_2Cl.Cu_2Cl_2$ (BUNSEN, *A.* 42, 22). — $2As(CH_3)_2Cl.PtCl_4$. Rothbrauner Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus der Lösung krystallisiren farblose Nadeln: $As_2(CH_3)_4O$.

$PtCl_2 + H_2O$, die bei 164° das Krystallwasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagiren sauer und geben mit KBr und KJ die korrespondirenden Verbindungen: $As_2(CH_3)_4O.PtBr_2 + H_2O$ (farblose Krystalle), $As_2(CH_3)_4O.PtJ_2 + H_2O$ (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln der Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen $As_2(CH_3)_4O.Pt(NO_3)_2 + H_2O$ und $As_2(CH_3)_4O.PtSO_4 + H_2O$. — $As(CH_3)_2Br$. Gelbes Oel. — $6As(CH_3)_2Br + As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. — $As(CH_3)_2J$. Oel. Siedep.: 160° (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — $6As(CH_3)_2J + As_2(CH_3)_4O$. Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. — $As(CH_3)_2.CN$ wird aus dem Oxyd und Blausäure oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet (BUNSEN, *A.* 37, 23). [$As_2(CH_3)_4 + Hg(CN)_2 = 2As(CH_3)_2CN + Hg$]. Glänzende Säulen, schmilzt bei 33°, siedet bei 140°. Aeufserst giftig. — $As_2(CH_3)_4S$ erhält man beim Destilliren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von $Ba(HS)_2$ (B., *A.* 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu Disulfid $As_2(CH_3)_4S_2$ — rhombische Tafeln; Schmelzp.: 50° (B., *A.* 46, 16). — $(AsC_2H_6)_2S.3CuS$ (B., *A.* 46, 47).

Kakodylsäure $C_2H_7O_2As = As(CH_3)_2.O(OH)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Kakodyl oder Kakodyloxyd mit HgO (BUNSEN, *A.* 46, 2). — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.: 200°. In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig; rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässerige Chromsäure wirken nicht ein. Auch Kaliumpermanganat ist ohne Wirkung (LA COSTE, *A.* 208, 32). Phosphorige Säure reducirt zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und meist amorph. Giftig (SCHULZ, *B.* 12, 22).

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu $As(CH_3)_2HO_2.HCl$. Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Komponenten gespalten. Beim Erhitzen im Salzsäurestrome tritt Zersetzung ein: $As(CH_3)_2HO_2.HCl + 2HCl = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O$. — $As(CH_3)_2HO_2.HBr$. Syrup, sehr unbeständig. — $As(CH_3)_2HO_2.HFl + As(CH_3)_2Fl_3$ (?). *Darstellung.* Durch Auflösen von Kakodylsäure in koncentrirter Flusssäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BUNSEN, *A.* 46, 45). — Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wird durch alkoholische Kupferchloridlösung ein chlorhaltiger, grüner Niederschlag, gefällt. — $Ag.As(CH_3)_2O_2$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.As(CH_3)_2O_2.2As(CH_3)_2HO_2$. — $Ag.As(CH_3)_2O_2.AgNO_3$. Schuppen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässerige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodylsulfid. $2As(CH_3)_2HO_2 + 3H_2S = As_2(CH_3)_4S + 2S + 4H_2O$. Kakodylsaure Salze werden aber durch H_2S in **thiokakodylsaure** Salze verwandelt: $As(CH_3)_2MeO_2 + 2H_2S = As(CH_3)_2MeS_2 + 2H_2O$. Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metallsalzen auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (BUNSEN, *A.* 46, 23). — $Pb(As.C_2H_6.S_2)_2$. Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Sb(As.C_2H_6.S_2)_3$. Hellgelbe, kurze Nadeln. — $Bi(As.C_2H_6.S_2)_3$. Goldgelbe Schuppen. — $Cu_2(As.C_2H_6.S_2)_2$. Eigelbes, unlösliches Pulver. — $Au(As.C_2H_6.S_2)$. Gelblich-weifses, unlösliches Pulver.

Chlorphosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von **Kakodyltrichlorid** (BAEYER, *A.* 107, 263). $As(CH_3)_2HO_2 + 2PCl_5 = As(CH_3)_2Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$. Das Trichlorid entsteht auch direkt aus dem Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt aus Aether in Säulen, raucht an der Luft, zerfällt mit Wasser in HCl und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei 40—50° in Arsenmonomethylchlorid und Methylchlorid.

3. **Trimethylarsen** $C_3H_9As = As(CH_3)_3$ entsteht aus $AsCl_3$ und Zinkmethyl (HOFMANN, *J.* 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Methyljodid und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodid oder dessen Doppelsalze mit festem Kali.

Unter 100° siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht $As(CH_3)_3J_2$, das aber beim Destilliren zerfällt (CAHOURS, *A.* 112, 228). $As(CH_3)_3J_2 = As(CH_3)_2J + CH_3J$. Verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Methyljodid verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodid. — $As(CH_3)_3O$. Sehr zerfliefsliche Krystalle.

4. **Tetramethylarsoniumjodid** (Arsenmethyliumjodid) $C_4H_{12}AsJ = As(CH_3)_4J$ entsteht, neben wenig $As(CH_3)_2$ und $As(CH_3)_3$, bei der Einwirkung von Methyljodid auf Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Methyljodid auf 160—200° erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung $As(CH_3)_4J + AsJ_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in $As(CH_3)_4J$, Jodkalium und Kaliumarsenit.

Tetramethylarsoniumjodid krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu $As(CH_3)_4J_3$ — braune Nadeln (CAHOURS, *A.* 116, 364). — Doppelsalze des Jodids mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit

Methyljodid auf 180° (CAHOURS). $2As(CH_3)_4J.ZnJ_2$; $2As(CH_3)_4J.CdJ_2$. — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid bildet sich Trimethylarsen und daneben schwerer flüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen** $As(CH_3)_5$ (CAHOURS, *A.* 122, 337). Dieses wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung: $As(CH_3)_5 + J_2 = As(CH_3)_4J + CH_3J$ und durch Salzsäure: $As(CH_3)_5 + HCl = As(CH_3)_4Cl + CH_4$.

Tetramethylarsoniumjodid wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies **Tetramethylarsoniumhydrat** $As(CH_3)_4.OH$, das in sehr zerfliefslichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet. — $As(CH_3)_4Br$. Sehr zerfliefslich (CAHOURS).

2. Aethylverbindungen. 1. **Arsenäthylchlorid** $As(C_2H_5)Cl_2$. Quecksilberäthyl und Chlorarsen wirken lebhaft auf einander ein (LA COSTE, *A.* 208, 33). $AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = As(C_2H_5)Cl_2 + C_2H_5.HgCl$. — Schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 156°. Reizt sehr heftig die Schleimhäute der Augen und Nase und bewirkt auf der Haut schmerzhafte Brandblasen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Benzol.

Arsenäthyljodid $As(C_2H_5)J_2$ entsteht aus Arsendiäthyljodid und Jod (CAHOURS, *A.* 116, 367). $As(C_2H_5)_2J + J_2 = As(C_2H_5)J_2 + C_2H_5J$. Durch Ag_2O erhält man aus dem Jodid Aethylarsinsäure.

Aethylarsinsäure $C_2H_7AsO_3 = C_2H_5.AsO(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Arsenäthylchlorid mit mäfsig starker Salpetersäure (LA COSTE, *A.* 208, 34). Die Lösung wird mit K_2CO_3 neutralisirt, zur Trockene verdunstet und durch Alkohol das äthylarsinsaure Kalium ausgezogen. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Wird von $KMnO_4$ zum Theil ganz verbrannt, zum Theil in Essigsäure und Arsensäure gespalten. — $Ag_2(C_2H_5)AsO_3$. Gelbliche, perlmutterglänzende Schuppen.

2. **Arsendiäthyl** $(C_4H_{10}As)_2 = [As(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus Arsennatrium und Aethyljodid (LANDOLT, *A.* 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Siedep.: 185—190°; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Cl, Br, J. — $As(C_2H_5)_2J$. In Wasser unlösliches Oel, Siedep.: 228 bis 232°; giebt bei der Destillation mit Zinkamalgam Arsendiäthyl (CAHOURS, RICHE). — $As(C_2H_5)_2Cl_3.2HgO$ (?). *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und $HgCl_2$ (LANDOLT, *A.* 92, 369). — Krystallpulver.

Arsendiäthylsäure (Aethylkakodylsäure) $C_4H_{11}AsO_2 = As(C_2H_5)_2O.OH$. *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_2$ und HgO (LANDOLT, *A.* 92, 365). — Grofse Blättchen, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.: 190°. Sehr beständig; wird von konc. HNO_3 oder Königswasser nicht angegriffen. Einbasische Säure. — $Ba(As.C_4H_{10}O_2)_2.As(C_2H_5)_2HO_2 + 2H_2O$. Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. **Arsentriäthyl** $C_6H_{15}As = As(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Arsennatrium entstehen Arsendiäthyl und Arsentriäthyl. Destillirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. Arsenäthyliumjodid mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (LANDOLT, *A.* 89, 321). Aus $AsCl_3$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (HOFMANN, *A.* 103, 357). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140° (bei 736 mm). Spec. Gew. = 1,151 bei 16,7°. Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Reducirt nicht Silberlösung [Unterschied von $As(C_2H_5)_2$]. Es ist ein schwaches zweiwerthiges Radikal. — $As(C_2H_5)_3O.As(C_2H_5)_3Cl_2.Hg_2Cl_2$ (?). Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 370). — $As(C_2H_5)_3Br_2$. Zerfliefslich (L.). — $As(C_2H_5)_3J_2$. Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzp.: 160°; Siedep.: 190°. Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 365). — $As(C_2H_5)_3S$. Grofse Säulen; schmilzt etwas über 100°.

Arsentriäthyloxyd $C_6H_{15}AsO = As(C_2H_5)_3O$ entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl an der Luft (LANDOLT, *A.* 89, 325). — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit HNO_3 verbindet es sich zu salpetersaurem Salz. Dieses erhält man auch direkt aus Arsentriäthyl und HNO_3 vom spec. Gew. = 1,42. — $2As(C_2H_5)_3.PdCl_2$. — $2As(C_2H_5)_3.PtCl_2$. — $4As(C_2H_5)_3.PtCl_2$ (CAHOURS, GAL, *Z.* 1870, 662).

4. **Arsenäthyliumjodid** $C_8H_{20}AsJ = As(C_2H_5)_4J$. *Bildung.* Aus $As(C_2H_5)_3$ und C_2H_5J (LANDOLT, *A.* 89, 331). Arsen mit C_2H_5J auf 180° erhitzt, giebt rothe Nadeln von $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). C_2H_5J wirkt auf Arsenzink oder Arsencadmium ein unter Bildung von Doppelsalzen $2As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$; $2As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$ (CAHOURS, *A.* 122, 200). Alle diese Doppelsalze scheiden, beim Kochen mit Kalilauge,

öliges Jodid $As(C_2H_5)_4J$ ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodid das stark kaustische Oxydhydrat.

$As(C_2H_5)_4Cl + 4H_2O$. Zerfließsliche Krystalle (L.). — $3As(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$. Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 374). — $[As(C_2H_5)_4Cl]_2.PtCl_4$. Kleine orangegelbe Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, *A.* 92, 371). — $As(C_2H_5)_4Br$. Zerfließslich (L.). — $3As(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Citronengelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). — $As(C_2H_5)_4J$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (L.). — $As(C_2H_5)_4J_3$. Braune Nadeln (C., *A.* 122, 215; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 336). — $As(C_2H_5)_4J.ZnJ_2$. Krystalle (aus Alkohol). — $As(C_2H_5)_4J.CdJ_2$. Prismatische Nadeln. — $As(C_2H_5)_4J.AsJ_3$. Rothbraune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.). — $3As(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Ziegelrothe, glänzende, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). — $As(C_2H_5)_4.HSO_4$. Körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

Bromäthyltriäthylarsoniumbromid $C_8H_{19}AsBr_2 = CH_2Br.CH_2.As(C_2H_5)_3.Br$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid $C_2H_4Br_2$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 50° (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313). — Rhombendodekaëder, äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. Geht durch überschüssiges $As(C_2H_5)_3$ in die Diarsinbase $C_2H_4.As_2(C_2H_5)_6.Br_2$ über. Ebenso entstehen durch NH_3 u. s. w. gemischte, zweisäurige Basen. Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.OH$. Durch Ag_2O werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Vinylbase $C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. [Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht bei gleicher Behandlung in die Oxyäthylbase $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ über]. — $[C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

Arsenmethyldiäthyl $C_5H_{13}As = As(C_2H_5)_2.CH_3$. *Bildung.* Aus $As(CH_3).J_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (CAHOURS, *A.* 122, 220). — Flüssig.

Arsendimethyläthyl $As(C_2H_5)(CH_3)_2$ entsteht aus $As(CH_3)_2J$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (C.). — Flüssig.

Arsendimethyldiäthyliumjodid $As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J$ entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 362; CAHOURS, *A.* 122, 209). $As_2(CH_3)_4 + 2C_2H_5J = As(C_2H_5)_2(CH_3)_2J + As(CH_3)_2J$. Ebenso, aber langsamer, wirkt Aethylbromid auf Kakodyl. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl$. Sehr zerfließsliche Nadeln. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$. Orangerothe Nadeln (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2Br$. Sehr zerfließslich. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$. Prismen. — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2J_3$. Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). — $As(CH_3)_2(C_2H_5)_2NO_3$. Zerfließsliche Körner. — $[As(CH_3)_2(C_2H_5)_2]_2.SO_4$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol (C.).

3. **Arsen** und **Propyljodid** verbinden sich bei 180° zu $As(C_3H_7)_4J.AsJ_3$. Die Verbindung giebt, mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl** $As(C_3H_7)_3$ (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

4. **Arsendimethyldiisoamyliumjodid** $C_{12}H_{28}AsJ = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J$. *Bildung.* Kakodyl und Isoamyljodid reagiren bei 180°: $As_2(CH_3)_4 + 2C_5H_{11}J = As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2J + As(CH_3)_2J$ (CAHOURS, RICHE, *A.* 92, 364). — Dünne Tafeln. — $As(CH_3)_2(C_5H_{11})_2Br$ (CAHOURS, *A.* 122, 212).

B. Arsine $C_nH_{2n+1}As$.

Vinyltriäthylarsoniumhydrat $C_8H_{19}AsO = C_2H_3.As(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Die freie Base entsteht glatt aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 313). — $(C_8H_{18}AsCl)_2.PtCl_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaëder. — $C_8H_{18}AsCl.AuCl_3$. Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

C. Polyarsine.

Das Verhalten des Triäthylarsins $As(C_2H_5)_3$ gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem des Triäthylphosphins (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 311).

1. **Aethylenhexäthyldiarsoniumbromid** $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4.As_2(C_2H_5)_6.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ bei 150°. — Das Jodid krystallisirt sehr schön.

$C_{14}H_{34}As_2Cl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

2. **Gemischte Arsenbasen.**

Aethylentriäthylarsammoniumbromid $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4.As(C_2H_5)_3.NH_3.Br_2$.

Bildung. Aus $C_2H_4Br.As(C_2H_5)_3.Br$ und NH_3 (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 318). — $C_8H_{22}AsNCl_2.PtCl_4$. In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromid $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.As(C_2H_5)_3.Br_2$. *Bildung.* Aus $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ und $As(C_2H_5)_3$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306). — Die freie Base zerfällt beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung: $C_2H_4.PAs(C_2H_5)_6(HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + (C_2H_5.O)P(C_2H_5)_3.OH$. $C_{14}H_{34}PAsCl_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus HCl in orangerothen, triklinen Prismen.

D. Arsenid.

Rhodanarsen $As(CNS)_3$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge aus $AsCl_3$ und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, Chlorschwefel, Ligroïn. Zerfällt mit Wasser in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

XLVII. Antimon- und Wismuthverbindungen.

A. Antimonverbindungen.

1. Methylverbindungen. Antimondimethylsulfid $C_4H_{12}Sb_2S_3 = [Sb(CH_3)_2]_2S_3$ entsteht, neben $Sb(CH_3)_3S$, beim Einleiten von H_2S in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (LANDOLT, *J.* 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100°.

Antimontrimethyl $C_3H_9Sb = Sb(CH_3)_3$. *Darstellung.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. Sb), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Methyljodid übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen CH_3J und $Sb(CH_3)_3$ über, die sich in der Vorlage zu $Sb(CH_3)_4J$ vereinigen. Das trockene Antimonmethyliumjodid destillirt man mit Antimonkalium im CO_2-Strome (LANDOLT, *J.* 1861, 569).

Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung gröfserer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Reducirt Au, Hg und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w., genau wie ein zweiwerthiges Metall.

Das Oxyd $Sb(CH_3)_3O$ gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisirt, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit H_2S und Säuren, aber nicht mit CO_2.

$Sb(CH_3)_3Cl_2$. Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl (BUCKTON, *J.* 1863, 470). $SbCl_3 + 2Hg(CH_3)_2 = Sb(CH_3)_3Cl_2 + Hg(CH_3)Cl + Hg$. — $Sb(CH_3)_3Cl_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol. — $Sb(CH_3)_3Br_2$. Isomorph mit der Chlorverbindung. — $Sb(CH_3)_3Br_2.Sb(CH_3)_3O$. Oktaëder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Sb(CH_3)_3J_2$. Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Methyljodid auf 140° (BUCKTON, *J.* 1860, 374). — $Sb(CH_3)_3J_2.Sb(CH_3)_3O$. Citronengelbe Oktaëder. — $Sb(CH_3)_3S$. Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$. Krystalle. — $Sb(CH_3)_3SO_4$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Antimontetramethyliumjodid $C_4H_{12}SbJ = Sb(CH_3)_4J$ bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Methyljodid (LANDOLT, *A.* 84, 44). Das Jodid krystallisirt in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thln. Wasser bei 23°. Mit Silberoxyd liefert es das freie

Antimontetramethyliumhydrat $Sb(CH_3)_4(OH)$, eine zerfliefsliche, krystallinische Substanz, welche durchaus dem Aetzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metalloxyde, sogar Baryt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechenerregend. — $Sb(CH_3)_4Cl$. Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4Cl]_2.PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser

unlöslich in Alkohol. — $Sb(CH_3)_4Br$. — $[Sb(CH_3)_4]_2S$. Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. — $Sb(CH_3)_4.NO_3$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $[Sb(CH_3)_4]_2SO_4 + 5H_2O$. Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150°. — $Sb(CH_3)_4.HSO_4$. Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und Antimontrimethyljodid $Sb(CH_3)_3J_2$ geben bei der Destillation: **Antimontetramethyl** $Sb(CH_3)_4$, Siedep.: 86—96°, und **Antimonpentamethyl** $Sb(CH_3)_5$, Siedep.: 96—100°. Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

2. Aethylverbindungen. **Antimontriäthyl** $C_6H_{15}Sb = Sb(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Antimonkalium und C_2H_5J (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* 75, 315). Aus $SbCl_3$ und Zinkäthyl (HOFMANN, *A.* 103, 357). Aus $SbCl_3$ und $Hg(C_2H_5)_2$ (BUCKTON, *J.* 1863, 470). $SbCl_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = Sb(C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.HgCl$. — *Darstellung.* Durch Destillation von $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Zink (BUCKTON, *J.* 1860, 373).

Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 158,5° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3244 bei 16°. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weifser Flamme. Sein Verhalten gleicht ganz dem eines starken zweiwerthigen Metalls. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorid und Wasserstoff.

Antimontriäthyloxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ kann aus dem Jodid $Sb(C_2H_5)_3J_2$ mit Ag_2O, oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ (LÖWIG, *A.* 88, 323). — Antimontriäthyloxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, *A.* 97, 329; STRECKER, *A.* 105, 306. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei 17°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3Cl_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung.* Aus dem Oxyjodid und $HgCl_2$ (M.). — Strahlige, zerfliefsliche Masse (M.). — $Sb(C_2H_5)_3Br_2$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei 17°. Erstarrt bei — 10° krystallinisch. — $Sb(C_2H_5)_3J_2$. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Aethyljodid auf 140° (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.: 70,5°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Sb(C_2H_5)_3J_2.Sb(C_2H_5)_3O$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Jodids mit NH_3 (M.); durch Zusammenbringen von Antimon-Triäthyljodid und -Oxyd (ST.). — Oktaëder oder Tetraëder. — $Sb(C_2H_5)_3S$. Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und H_2S oder durch direkte Vereinigung von $Sb(C_2H_5)_3$ mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. — $Sb(C_2H_5)_3S.Sb_2S_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von H_2S in eine wässerige Lösung des basischen Oxydes $Sb(C_2H_5)_3O.Sb_2O_3$ oder aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und Sb_2S_3 (LÖWIG, *A.* 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. — $Sb(C_2H_5)_3(NO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von $Sb(C_2H_5)_3$ in verdünnter Salpetersäure. — Grofse, rhomboïdale Krystalle. Schmelzp.: 62,5°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Sb(C_2H_5)_3O.HNO_3$. *Darstellung.* Aus dem Oxyjodid und $AgNO_3$ (M.). — Rhomboïdale Krystalle. — $Sb(C_2H_5)_3.SO_4$ lässt sich am besten aus $Sb(C_2H_5)_3S$ und $CuSO_4$ darstellen. Es krystallisirt und schmilzt bei 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, äufserst leicht in Wasser. — $2Sb(C_2H_5)_3O.H_2SO_4$. *Bildung.* Aus dem Oxyjodid und Silbersulfat (M.). — Zerfliefsliche, gummiartige Masse.

Antimonäthyliumjodid $C_8H_{20}SbJ + 1^1/_2 H_2O = Sb(C_2H_5)_4J + 1^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Aethyljodid und Wasser auf 100° (LÖWIG, *A.* 97, 322).

Krystallisirt in hexagonalen Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 19,02 Thle. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base $Sb(C_2H_5)_4.OH$. Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aetzkali in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base, ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthyliums krystallisiren, sind aber meist zerfliefslich.

$Sb(C_2H_5)_4Cl$. Zerfliefsliche Nadeln. — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4Cl.3HgCl_2$. Pulver, schwer löslich in Wasser. — $Sb(C_2H_5)_4Cl.BiCl_3$. Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 347). — $2Sb(C_2H_5)_4Cl.PtCl_4$. Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — $Sb(C_2H_5)_4Br + xH_2O$. Nadeln. — $3Sb(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$. Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). — $2Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $4Sb(C_2H_5)_4J.3HgJ_2$. Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$. Gelbrothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN). — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiBr_3$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 343). — $3Sb(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$. Rothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). — $Sb(C_2H_5)_4.NO_3$. Zerfliefsliche, lange

Nadeln. — $[Sb(C_2H_5)_4]_2.SO_4$. Aeufserst zerfliefsliche, kleine Krystalle. — Oxalat $[Sb(C_2H_5)_4]_2.C_2O_4$. Krystallinisch.

Antimonpentaäthyl $Sb(C_2H_5)_5$, bei 96—100° siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodid entstehen (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

Antimonmethyltriäthyliumjodid $Sb(C_2H_5)_3(CH_3)J$. *Bildung.* Aus $Sb(C_2H_5)_3$ und CH_3J (FRIEDLÄNDER, *J.* 1857, 423). — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thln. Wasser bei 20°. Silberoxyd erzeugt die freie Base $Sb(C_2H_5)_3(CH_3).OH$, als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisiren.

$Sb(CH_3)(C_2H_5)_3Cl$. Kleine Nadeln. — $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.HgJ_2$. Kleine, rhombische Tafeln. — $2Sb(CH_3)(C_2H_5)_3J.3HgJ_2$. Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. — $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Aeufserst zerfliefslich; Schmelzp.: 100°. — Oxalat $[Sb(CH_3)(C_2H_5)_3]_2C_2O_4$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Dioxalat $Sb(CH_3)(C_2H_5)_3.HC_2O_4$. Leicht lösliche Nadeln.

3. Isoamylverbindungen. Antimondiisoamyl $(C_{10}H_{22}Sb)_2 = [Sb(C_5H_{11})_2]_2$ entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (BERLÉ, *A.* 97, 320). — Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

Antimontriisoamyl $C_{15}H_{33}Sb = Sb(C_5H_{11})_3$. *Bildung.* Aus Antimonkalium und $C_5H_{11}J$ (CRAMER, *J.* 1855, 590; BERLÉ, *A.* 97, 316). — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (CRAMER); = 1,1333 bei 17° (BERLÉ).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

$Sb(C_5H_{11})_3Cl_2$. Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3Br_2$ und $Sb(C_5H_{11})_3J_2$ sind ölig. — $Sb(C_5H_{11})_3S.Sb_2S_3$ (?) (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3(NO_3)_2$. Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). — $Sb(C_5H_{11})_3.SO_4$. Oelartig.

B. Wismuthverbindungen.

Wismuthtriäthyl $C_6H_{15}Bi = Bi(C_2H_5)_3$ (BREED, *A.* 82, 106). *Bildung.* Aus Wismuthkalium (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und C_2H_5J. — Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Spec. Gew. = 1,82. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Explosion. Raucht an der Luft und entzündet sich. Eine ätherische Wismuthäthyllösung scheidet an der Luft $Bi(HO)_3$ ab. Verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. — $Bi(C_2H_5)_3S.Bi_2S_3$. Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium (DÜNHAUPT, *A.* 92, 375).

Giefst man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von $Bi(C_2H_5)_3$ in eine eben solche Lösung von $HgCl_2$, so wird Calomel gefällt. Giebt man aber umgekehrt das Sublimat in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt beim Erkalten **Wismuthäthylchlorid** $Bi(C_2H_5).Cl_2$ in Blättchen (DÜNHAUPT, *A.* 92, 371). $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2C_2H_5.HgCl$. Aus diesem Chlorid gewinnt man, mit KJ, das in goldgelben, sechsseitigen Blättchen krystallisirende Jodid $Bi(C_2H_5).J_2$. Das Jodid giebt beim Zerlegen mit Kali das Oxyd $Bi(C_2H_5)O$. Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft entzündet. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen.

$Bi(C_2H_5)(NO_3)_2$. Strahlig-krystallinische Masse.

XLVIII. Bor- und Siliciumverbindungen.

A. Borverbindungen.

(FRANKLAND, *A.* 124, 129).

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureestern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausche des Alkoholrestes (OR) im Ester gegen das Alkyl der Zinkverbindung: $2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2B(CH_3)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2$. — Die Boralkyle sind

leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

1. **Bortrimethyl** $C_3H_9B = B(CH_3)_3$. Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108 (Theorie = 1,9314). Wird bei 10° und einem Drucke von drei Atmosphären flüssig. — $B(CH_3)_3.NH_3$ kann aus Aether in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.: 56°; Siedep.: 110°.

Aetzkalilösung absorbirt Bortrimethyl mit grofser Begierde. Die Lösung trocknet im Vakuum zu einem Gummi ein. Die entstandene Verbindung $B(CH_3)_3K.OH$ gewinnt man leichter aus der NH_3-Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt bildet Bortrimethyl ähnliche Verbindungen.

2. **Bortriäthyl** $C_6H_{15}B = B(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus BCl_3 und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1876, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,6961 bei 23°. Koncentrirte Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam ein; es entweicht Aethan, und es entsteht wahrscheinlich $B(C_2H_5)_2Cl$. — $B(C_2H_5)_3.NH_3$. Flüssig.

Bei der Oxydation von Bortriäthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entsteht das **Oxyd** $B(C_2H_5)_3O_2$, als eine nicht ganz unzersetzt bei 125° siedende Flüssigkeit. Wasser zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und **Aethylborsäure** $B(C_2H_5)(HO)_2$. Diese krystallisirt, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt sauer, verbindet sich aber nicht mit Bassen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureester, so erhält man **Diborsäureäthylpentaäthylat** $C_2H_5.B(OC_2H_5)_2 + B(OC_2H_5)_3 = 2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 - C_2H_5.Zn(OC_2H_5)$ (FRANKLAND, *J.* 1876, 468). Siedep.: 112°. Wird von Wasser in Aethylborsäure, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat $C_6H_{15}BO = C_2H_5O.B(C_2H_5)_2$. Siedep.: 102—103°. Geht durch trockenen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat $(C_2H_5O)_2.B.C_2H_5$ über. Mit Wasser zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und **Diäthylborsäure** $HO.B(C_2H_5)_2$ — eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbirt und dann unter 8° Krystalle von $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$ abscheidet. Dieser Körper $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$ zerfällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

B. Siliciumverbindungen.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureestern successive Sauerstoff entzogen werden. Auch hier, wie beim Bortriäthyl, beruht die Reaktion nicht auf einer einfachen Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein: $2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_3)_3(C_2H_5) + 2CH_3.ONa + Zn$. Die sauerstofffreien Endprodukte gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indifferente Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den Formeln $C(CH_3)_4$ und $Si(CH_3)_4$ kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituirend betrachten.

1. **Siliciumtetramethyl** $C_4H_{12}Si = Si(CH_3)_4$. *Bildung.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlorsilicium auf 120° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 136, 203). — Bei 30—31° siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.

2. **Aethylverbindungen. Siliciumteträthyl** $C_8H_{20}Si = Si(C_2H_5)_4$ ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureteträthylester. Man erhält es leichter durch Erhitzen von $SiCl_4$ mit Zinkäthyl auf 160° (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31; 138, 19). — Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 bei 0°. Sehr beständig. Unlöslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von koncentrirter Kalilauge und Salpetersäure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von HCl und Siliconony lchlorid. Aethylchlorid entsteht hierbei nicht.

Siliconony lchlorid $SiC_8H_{19}Cl$ ist eine bei 185° siedende Flüssigkeit (FRIEDEL, (CRAFTS, *A.* 138, 20). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 180° liefert sie das **Acetat** $C_2H_3O_2$. SiC_8H_{19}, eine bei 208—214° siedende Flüssigkeit, die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 120° verseift wird. Man erhält so den **Siliconony lalkohol** $SiC_8H_{19}.OH$, eine bei 190° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwickelt (FR., CR., *A.* 138, 22).

Hexäthylsilicium $C_{12}H_{30}Si_2 = Si_2(C_2H_5)_6$. *Bildung.* Aus Si_2J_6 und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [5] 19, 401). — Flüssig. Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,8510 bei 0°; = 0,8403 bei 20°.

Orthosilicopropionsäure-Triäthyläther $C_8H_{20}SiO_3 = C_2H_5.Si(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorhydrin $Si(OC_2H_5)_3Cl$ (S. 338), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 259); bequemer aus Kieselsäureteträthylester, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 300). — Bei 158,5° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei 0°. Koncentrirte Kalilauge zerlegt den Aether, beim Kochen, heftig in Alkohol und Silicopropionsäuure. $Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_6O$. Chlorphosphor wirkt nach der Gleichung: $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$. Das entstandene Chlorid $Si(C_2H_5)_3O_2Cl$ siedet bei 148—153°. Orthosilicopropionsäureäther wird von koncentrirter Schwefelsäure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Benzoylchlorid) wirken unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid. $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)Cl_3 + 3C_7H_5O_2.C_2H_5$ (Benzoësäureäthylester).

Siliciumäthyltrichlorid $Si(C_2H_5)Cl_3$ ist eine an der Luft rauchende, bei 100° siedende Flüssigkeit, die durch Wasser heftig zersetzt wird in HCl und Silicopropionsäure (LADENBURG, *A.* 164, 306).

Silicopropionsäure $C_2H_6SiO_2 = C_2H_5.SiO.OH$ gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen von Orthosilicopropionäther mit wässerigem Jodwasserstoff (LADENBURG, *A.* 164, 305). $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3HJ = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_5J + H_2O$. Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 271). Sie löst sich in koncentrirter Kalilauge und wird daraus durch Säuren nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockene hinterbleibt unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

Siliciumdiäthyläther $C_8H_{20}SiO_2 = (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Wie Orthosilicopropionsäureäther, unter Anwendung einer entsprechend gröfseren Menge von Zinkäthyl und Natrium. Entsteht auch aus $Si(OC_2H_5)_3Cl$ und $Zn(C_2H_5)_2$ (LADENBURG, *A.* 164, 307). Bei 155,8° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°. In Wasser unlöslich, wird von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Koncentrirte Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab. Koncentrirte Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze, nur langsam ein, unter Bildung von Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein Aethoxyl OC_2H_5 durch Chlor vertreten.

Mit Acetylchlorid C_2H_3OCl entsteht bei 200° **Siliciumtriäthylchlorhydrin,** eine bei 146—148° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit (L., *A.* 164, 309). $Si(C_2H_5)_4O_2 + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)Cl$.

Siliciumdiäthyläther, mit zwei Molekülen Benzoylchlorid auf 250° erhitzt, liefert **Siliciumdiäthylchlorid** $Si(C_2H_5)_2Cl_2$: $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2C_7H_5O.Cl = 2C_7H_5O_2.C_2H_5 + Si(C_2H_5)_2Cl_2$. Dies ist eine an der Luft rauchende, bei 128—130° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in HCl und Siliciumdiäthyloxyd $Si(C_2H_5)_2O$ zerlegt wird (LADENBURG, *A.* 164, 310).

Siliciumdiäthyloxyd $C_4H_{10}SiO = Si(C_2H_5)_2O$. *Bildung.* Siehe Siliciumdiäthyläther. Entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumteträthyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5). Man erhält es am leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässerigem Jodwasserstoff (LADENBURG, *A.* 164, 312). $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$. — Es bildet einen zähen, in Wasser unlöslichen Syrup, der über 360° unzersetzt siedet.

Silicoheptyläthyläther $Si(C_2H_5)_4O = (C_2H_5)_3Si.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Siliciumdiäthyläther, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 313). — Bei 153° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei 4°. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 250° nicht angegriffen. Acetylchlorid wirkt bei 180° ein: $Si(C_2H_5)_4O + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2.C_2H_5$. **Silicoheptylchlorid** $Si(C_2H_5)_3Cl$ ist eine bei 143,5° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9249 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 315). Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches Ammoniak sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, wässeriges Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man

Triäthylsilicol $C_6H_{16}SiO = (C_2H_5)_3Si.OH$. *Darstellung.* Siehe essigsaures Triäthylsilicol. — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 154°; spec. Gew. = 0,8709 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 316, 319). Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockene Kohlensäure, so scheidet sich amorphes **silicoheptylkohlensaures Natrium** $Si(C_2H_5)_3.CO_3Na$ aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig, zerfliefst an der Luft und hinterlässt beim Glühen reine Soda, aber kein Silicol: $2Si(C_2H_5)_3CO_3Na = Na_2CO_3 + CO_2 + Si_2(C_2H_5)_6O$. Oxydationsmittel ($CrO_3$, $KMnO_4$) sind ohne Wirkung auf Triäthyl-

silicol. Rauchende Schwefelsäure bildet beim Erwärmen Silicopropionsäure: $Si(C_2H_5)_3(OH) + SO_3 = Si(C_2H_5).HO_2 + SO_2 + 2C_2H_4 + H_2$. Beim Erhitzen mit HJ (Siedep.: 127°) auf 200°, entsteht Siliciumdiäthyloxyd: $Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_6$.

Essigsaures Triäthylsilicol (Silicoheptylessigester) $C_8H_{18}SiO_2 = (C_2H_5)_3Si.O.C_2H_3O$ entsteht beim Erhitzen von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf 250° (LADENBURG, *A.* 164, 317). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 168°; spec. Gew. = 0,9030 bei 0°. Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

Silicoheptyloxyd $C_{12}H_{30}Si_2O = Si_2(C_2H_5)_6O$ (LADENBURG, *A.* 164, 325). *Bildung.* Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Triäthylsilicol; durch Fällen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser: $2Si(C_2H_5)_4O + 2H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$; durch Kochen von Silicoheptyläthyläther mit HJ (Siedep.: 127°): $2Si(C_2H_5)_4O + 2HJ = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5J + H_2O$; aus Silicoheptylchlorid $Si(C_2H_5)_3Cl$ und Kalilösung. Silicoheptyloxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumteträthyl, und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Si_2Cl_6O (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 363). — Bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei 0° (LADENBURG, *A.* 164, 326). Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede Erhitzung vermieden wird; im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

Silicoheptylhydrür $C_6H_{16}Si = Si(C_2H_5)_3H$ erhält man, neben Siliciumäthyl, bei der endlichen Reduktion des Kieselsäureteträthylesters mit $Zn(C_2H_5)_2$ und Na (LADENBURG, *A.* 164, 327). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und koncentrirter H_2SO_4 unlöslich. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure oxydirt leicht zu Silicoheptyloxyd: $2Si(C_2H_5)_3H + 2SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2SO_2 + H_2O$. Brom reagirt lebhaft und liefert HBr und **Silicoheptylbromid** $Si(C_2H_5)_3Br$, eine bei 161° siedende Flüssigkeit (L., *A.* 164, 330), welcher durch Soda oder Aetzkalilösung leicht das Brom entzogen wird, unter Bildung von Silicoheptyloxyd.

Siliciumtriäthylat (dreibasischer Siliciumameisensäureäther) $C_6H_{16}SiO_3 = SiH(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Siliciumchloroform $SiHCl_3$ und absolutem Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 143, 123). — Bei 134° siedende Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Aetzkali unter heftiger Wasserstoffentwickelung zersetzt. Natrium zersetzt den Aether beim Erwärmen quantitativ nach der Gleichung: $4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$. (Reindarstellung von SiH_4).

Gemischte Silicoderivate (LADENBURG, *A.* 173, 143). **Orthosilicoessigäther** $C_7H_{18}SiO_3 = CH_3.Si(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Kieselsäureteträthylester, Zinkmethyl und Natrium werden allmählich auf 120—300° erhitzt, indem jedesmal nach mehrstündigem Erhitzen die gebildeten Gase ausgelassen werden. $Si(OC_2H_5)_4 + Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)(OC_2H_5)_3 + (CH_3)Zn(OC_2H_5)$. — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 146—151°; spec. Gew. = 0,9283 bei 0°. Durch Ammoniak oder Erwärmen mit HJ (Siedep.: 127°) wird der Aether zersetzt unter Bildung von **Silicoessigsäure** (Methylsiliconsäure) $CH_3.SiO.OH$. Diese stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen verbrennt mit Hinterlassung von SiO_2.

Orthosilicopropionsaures Methyl $C_5H_{14}SiO_3 = C_2H_5.Si(OCH_3)_3$ erhält man aus Kieselsäure-Tetramethylester, Zinkäthyl und Natrium: $Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)Si(OCH_3)_3 + (C_2H_5)Zn(OCH_3)$. — Bei 125—126° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9747 bei 0°. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure $C_2H_5.SiO_2H$.

3. Propylverbindungen. **Siliciumpropylwasserstoff** (Silicodekan) $C_9H_{22}Si = SiH(C_3H_7)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Siliciumtetrapropyl, beim Erhitzen von 1 Thl. Siliciumchloroform mit 2 Thln. Zinkpropyl auf 150° (PAPE, *A.* 222, 359). $2SiHCl_3 + 4Zn(C_3H_7)_2 = SiH(C_3H_7)_3 + Si(C_3H_7)_4 + 3ZnCl_2 + Zn + C_3H_8$. — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170—171°; spec. Gew. = 0,7723 bei 0°/4°; = 0,7621 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl, löslich in Alkohol und Aether. Brennt mit leuchtender und rufsender Flamme. Oxydirt sich theilweise beim Kochen an der Luft. Wird beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure völlig zu Siliciumtripropyloxyd oxydirt. Liefert beim Kochen mit Sodalösung Triäthylsilicol und Siliciumtripropyloxyd. Brom wirkt sehr energisch ein und erzeugt

Siliciumtripropylbromid $C_9H_{21}BrSi = Si(C_3H_7)_3Br$. Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 213° (PAPE). Zersetzt sich langsam an der Luft. Liefert mit wässerigem Ammoniak wesentlich Tripropylsilicol und daneben Siliciumtripropyloxyd.

Siliciumtripropylessigester $C_{11}H_{24}SiO_2 = Si(C_3H_7)_3.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus dem Bromid $Si(C_3H_7)_3Br$ und Silberacetat (PAPE, *A.* 222, 366). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 212—216°. Zerfällt an der Luft langsam in Essigsäure und Triäthylsilikol.

Tripropylsilikol $C_9H_{22}SiO = (C_3H_7)_3.Si.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Siliciumtripropyloxyd, beim Kochen von Siliciumtripropylessigester mit Soda oder von Siliciumtripropylbromid mit Ammoniak (PAPE, *A.* 222, 366). — Eigenthümlich riechendes, dickes Oel. Siedep.: 206—208°. Leichter als Wasser und damit nicht mischbar; löslich in Alkohol und Aether. Etwas löslich in Soda. Natrium entwickelt erst in der Wärme Wasserstoff und liefert eine amorphe Masse, welche durch Wasser in Natron und Tripropylsilikol zerlegt wird.

Siliciumtripropyloxyd $C_{18}H_{42}Si_2O = [Si(C_3H_7)_3]_2O$. *Bildung.* Siehe Tripropylsilikol (PAPE, *A.* 222, 369). Entsteht auch beim Eintröpfeln von Siliciumtripropylwasserstoff in rauchende Schwefelsäure; man giefst die Säure vorsichtig in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 280—290°. Fast geruchlos. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Vitriolöl.

Siliciumtetrapropyl $C_{12}H_{28}Si = Si(C_3H_7)_4$. *Bildung.* Siehe Siliciumtripropylwasserstoff (PAPE, *A.* 222, 370). — Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,7979 bei 0°/4°; = 0,7883 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl; löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, Vitriolöl und Salpetersäure nicht angegriffen. Brom wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt ein Bromid $SiC_{12}H_{27}Br$, das aber schon bei der Destillation im Vakuum HBr abgiebt. Alkoholisches Kali zerlegt dieses Bromid leicht unter Bildung der Verbindung $SiC_{12}H_{26}$, ein bei 206—210° siedendes Oel.

4. **Rhodansilicium** $Si(CNS)_4$. *Bildung.* Man übergiefst 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 142°; siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, C_6H_6. Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Rhodanwasserstoff. Mit absolutem Alkohol entsteht sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff. Trockenes Ammoniakgas scheint nicht einzuwirken.

XLIX. Metallorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch grofse Reaktionsfähigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampfdichtebestimmungen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln.

Die gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkyljodid auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn . .) verbinden sich direkt mit dem Alkyljodid, und die entstandene Verbindung (z. B. C_2H_5ZnJ) liefert beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zinkäthyl und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls aus seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall (Darstellung von $Na.C_2H_5$ aus $Zn[C_2H_5]_2$, von $Zn[C_2H_5]_2$ aus $Hg[C_2H_5]_2$).

Bis jetzt sind freie Metallradikale nur in der Reihe der primären, gesättigten Alkohole bekannt. Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind unbekannt. Folgende Metalle gehen keine Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, *A.* 109, 225; CARIUS, WANKLYN, *A.* 120, 60). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie $PtCl_2$, $PtBr_2$) Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} ein.

A. Natriumverbindungen.

Natriumäthyl $C_2H_5.Na$. *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, *A.* 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in der Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet beim Abkühlen auf 0° rhombische Tafeln der Verbindung $NaC_2H_5.Zn(C_2H_5)_2$ ab, die bei 27° schmelzen, sich in Benzol lösen und sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn.

Die Verbindung oxydirt sich äufserst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit CO_2 zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, *A.* 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl: $2NaC_2H_5 + Hg + Zn = HgNa_2 + Zn(C_2H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen $Hg(C_2H_5)_2$ und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, *Z.* 1866, 253). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion $CO(C_2H_5)_2$.

Ebenso kann Natriummethyl $Na.CH_3$ (WANKLYN, *A.* 111, 234) und noch leichter Kaliumäthyl erhalten werden.

B. Berylliumverbindungen.

1. **Berylliumäthyl** $Be(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130° (CAHOURS, *J.* 1873, 520). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: 185—188°.

2. **Berylliumpropyl** $Be(C_3H_7)_2$. *Bildung* wie $Be(C_2H_5)_2$ (CAHOURS). — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: 244—246°.

C. Magnesiumverbindung.

Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Magnesium und Aethyljodid (HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206; CAHOURS, *A.* 114, 240). — Flüchtig, selbstentzündlich.

D. Zinkverbindungen.

1. **Zinkmethyl** $Zn(CH_3)_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 346; 111, 62). *Bildung.* Aus CH_3J und Zn und Destillation der entstandenen Verbindung $[2Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2]$. Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Zink auf 120° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 118). — *Darstellung.* Im Digestor bringt man zu 1 kg CH_3J so viel granulirtes und stark angeätztes Zink, dass dasselbe 8 ccm über das Niveau des Methyljodids hervorragt. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf 100°, kühlt dann stark, lässt durch Heben der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder vier bis fünf Tage lang im Dampfbade. Endlich wird das $Zn(CH_3)_2$ im Oelbade destillirt, nachdem vorher die Luft aus der Vorlage durch trocknes CO_2-Gas verdrängt ist (BUTLEROW, *A.* 144, 2). — 120 Thle. CH_3J, 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf 45° und dann auf 90° erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 ccm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohre zu versehen. Man destillirt schliefslich aus dem Oelbade (LADENBURG, *A.* 173, 147). — Man mengt 9 Thle. grobe Zinkpfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von CuO bei möglichst niederer Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verschlossenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis dasselbe dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Methyljodid übergossen (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 35, 569).

Bei 46° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei 10,5°. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *B.* 4, 80. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine campherig-riechende, krystallinische Masse $Zn(CH_3).OCH_3$ und daneben wenig Zinkmethylat $Zn(OCH_3)_2$. Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und wenig Holzgeist: $Zn(CH_3)_2 + CH_3.OH = Zn(CH_3).OCH_3 + CH_4$. Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und $Zn(OH)_2$. Bei überschüssigem Holzgeist erhält man: $Zn(CH_3)_2 + 2CH_3.OH = Zn(OCH_3)_2 + 2CH_4$ (BUTLEROW, *J.* 1864, 467).

$ZnCH_3.OC_2H_5$ erhielt LADENBURG (*A.* 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Kieselsäureteträthylester in schönen Krystallen.

Dinitromethylsäure $CH_4N_2O_2 = CH_3.\overset{-O-}{N.N}.OH = CH_3.NH.NO_2$. *Bildung.* Zinkmethyl absorbirt langsam Stickoxyd unter Bildung eines Salzes $CH_3N_2O_2.Zn.CH_3$ (FRANKLAND, *A.* 99, 369). Zerlegt man dasselbe durch Wasser und leitet CO_2 in die erhaltene

Lösung, so erhält man das Salz $Zn(CH_3N_2O_2)_2 + H_2O$ in kleinen Krystallen. — $Na.CH_3N_2O_2 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ (FRANKLAND, *A.* 95, 28). *Bildung.* Wie bei $Zn(CH_3)_2$. — *Darstellung.* Man digerirt am Rückflußkühler im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit Aethyljodid und destillirt dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *Bl.* 2, 51; vgl. BEILSTEIN, RIETH, *A.* 123, 245; 126, 248). — Man digerirt gesiebte Zinkfeile mit Aethyljodid oder Aethylbromid (WICHELHAUS, *A.* 152, 321). — Man digerirt Zink mit Aethyljodid unter Zusatz von wenig (2 g) Zinkäthyl (RATHKE, *A.* 152, 220). — Mit Aethyljodid und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE, TRIBE).

Farblose Flüssigkeit; Siedep.: 118°; spec. Gew. = 1,182° bei 18°. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl bildet beim Stehen an der Luft $Zn(C_2H_5)_2O$ und dann Zinkäthylat $Zn(OC_2H_5)_2$. Ebenso entsteht durch Schwefel Zinkmercaptid $(C_2H_5S)_2Zn$. Wasser zersetzt das Zinkäthyl äußerst heftig in Zinkoxydhydrat und Aethan. Zinkäthyl wirkt überhaupt auf hydroxylhaltige, organische Körper ein (Nachweis des Hydroxyls s. S. 86). Alkohol wirkt nach der Gleichung ein: $Zn(C_2H_5)_2 + 2C_2H_6O = Zn(OC_2H_5)_2 + 2C_2H_6$. Im Chlorgase entzündet sich das Zinkäthyl. Brom und Jod wirken heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzink und Aethyljodid. Mit Cyangas bildet Zinkäthyl Aethylcyanid und Cyanzink. Mit Jodcyan entstehen $Zn(CN)_2$ und C_2H_5J. Trocknes Ammoniakgas, in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amorphes, in Aether unlösliches Zinkamid. $Zn(C_2H_5)_2 + 2NH_3 = Zn(NH_2)_2 + 2C_2H_6$. Ebenso entsteht mit Aethylamin: $Zn(N.C_2H_5.H)_2$ und mit Diäthylamin: $Zn[N(C_2H_5)_2]_2$ (FRANKLAND, *J.* 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein: Oxamid giebt $C_2O_2.N_2ZnH_2$, Acetamid: $(C_2H_3O.NH)_2Zn$.

Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl äthylsulfinsaures Zink. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen; Bromoform giebt Propylen. Salze wirken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichug: $Zn(C_2H_5)_2 + 2AgCl = Ag_2 + (C_2H_5)_2 + ZnCl_2$. Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür.

Auf organische Verbindungen, welche negative Elemente enthalten, wirkt Zinkäthyl mehr oder weniger leicht ein, unter Austausch des negativen Elementes gegen Alkyl. So entsteht aus Zinkäthyl und Aldehyd: Methyläthylcarbinol (S. 230). Bildung von Ketonen, sekundären und tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkäthyl: S. 231; Reduktion von Ameisensäure zu Diäthylcarbinol: S. 230; von Oxalsäure zu Säuren mit 3 At. Sauerstoff: S. 495; Bildung tertiärer Alkohole aus Ketonen: S. 231; Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Zinkäthyl und Alkyljodiden u. s. w. Zuweilen wirkt aber das Zinkäthyl auch wasserentziehend: Bildung von Ketonen $C_nH_{2n-2}O$ aus Ketonen $C_nH_{2n}O$ (S. 819).

Amylnitrit wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein nach der Gleichung: $Zn(C_2H_5)_2 + 2NO_2.C_5H_{11} = Zn(C_2H_5)OC_5H_{11} + C_2H_5OC_5H_{11} + 2NO$. In koncentrirter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit Salpetersäureäthylester tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 536).

Dinitroäthylsäure $C_2H_6N_2O_2 = C_2H_5.\overset{\frown O \frown}{N-N}.OH = C_2H_5.NH.NO_2$. Stickoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbirt unter Bildung von $Zn(C_2H_5)_2(NO)_2 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + Zn(C_2H_5)_2$. Dieses Salz bildet rhombische Krystalle, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und basisch-dinitroäthylsaures Zink $C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH)$. Aus der wässerigen Lösung des Letzteren fällt Kohlensäure Zinkcarbonat, und gelöst bleibt neutrales dinitroäthylsaures Zink: $2C_2H_5.N_2O_2.Zn(OH) + CO_2 = (C_2H_5.N_2O_2)_2Zn + ZnCO_3 + H_2O$ (FRANKLAND, *A.* 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in großen rhombischen Prismen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisirbare Salze darstellen, die freie Säure kann aber nur in verdünnter wässeriger Lösung erhalten werden. Zur Darstellung derselben versetzt man 100 g Zinkäthyl vorsichtig mit Natrium, giebt Benzol hinzu und leitet Stickoxyd ein. Hört die Gasentwickelung auf, so übergießt man das Produkt mit käuflichem Aether, giebt dann etwas Alkohol und zuletzt Wasser hinzu und leitet CO_2 ein. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht das gebildete dinitroäthylsaure Natrium mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes mit $CuSO_4$. Die Lösung wird im Vakuum verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dinitroäthylsaures Kupfer ausgezogen (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 570). — Das Zinksalz giebt beim Behandeln mit Natriumamalgam Ammoniak und Aethylamin (ZUCKSCHWERDT, *A.* 174, 302). Mit alkoholischem Kali entstehen Aethylamin und Salpetersäure (ZORN, *B.* 15, 1008).

Salze: FRANKLAND, *A.* 99, 359. — $Na.C_2H_5N_2O_2$. Kleine Schuppen. — $Mg(C_2H_5N_2O_2)_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr zerfliefsliches Gummi. — $Cu.\bar{A}_2 + {}^1/_2 H_2O$. Purpurfarbige Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Sehr leicht zersetzliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_2H_5N_2O_2 + AgNO_3$. Krystallkörner. Wenig löslich in Wasser.

3. **Zinkpropyl** $Zn(C_3H_7)_2$. *Darstellung.* Aus Propyljodid, Zinkspänen und (5 g) Zinknatrium (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 350). — Siedep.: 146° (GLADSTONE, TRIBE, *B.* 6, 1136); 140° (SCH.); 150° (PAPE, *B.* 14, 1873; vgl. CAHOURS, *J.* 1873, 518).

4. **Zinkisobutyl** $Zn(C_4H_9)_2$. *Bildung.* Aus Quecksilberisobutyl und Zink (CAHOURS, *Bl.* 21, 357). — *Darstellung.* Man kocht Zink acht bis zehn Stunden lang mit Isobutyljodid (GARZAROLLI, POPPER, *A.* 223, 168). — Flüssig. Siedep.: 165—167° bei 734 mm (G., P.). Weniger leicht entzündlich als Zinkpropyl.

5. **Zinkisoamyl** $Zn(C_5H_{11})_2$. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,022 bei 0° (FRANKLAND, *A.* 85, 360; FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 122).

E. Cadmiumverbindung.

Cadmiumäthyl $Cd(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cadmiumblech und Aethyljodid (WANKLYN, *J.* 1856, 553). — Entzündet zich an der Luft.

F. Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen erhält man am leichtesten durch Behandeln von Natriumamalgam mit Alkyljodiden. $2C_2H_5J + HgNa_2 = Hg(C_2H_5)_2 + 2NaJ$. Die erhaltenen Verbindungen sind unzersetzt siedende, indifferente Flüssigkeiten. Haloïde und Säuren (sogar organische) wirken so ein, dass ein Alkyl ausgeschieden wird. $Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = Hg(C_2H_5)J + C_2H_5J$. — $Hg(CH_3)_2 + HCl = Hg(CH_3)Cl + CH_4$. Die Jodide [z. B. $Hg(C_2H_5)J$] können auch durch direktes Zusammenbringen (namentlich an der Sonne) von Quecksilber und Alkyljodid bereitet werden. Durch Behandeln dieser Jodide mit feuchtem Silberoxyd erhält man Oxydhydrate, die sich wie kräftige Basen verhalten. $2Hg(C_2H_5)J + Ag_2O + H_2O = 2Hg(C_2H_5).OH + 2AgJ$. Durch positivere Metalle (Zn, Al . . ,) wird das Quecksilber aus seinen Verbindungen verdrängt. $Hg(C_2H_5)_2 + Zn = Zn(C_2H_5)_2 + Hg$.

Ein gemischtes Quecksilberradikal $CH_3.Hg.C_2H_5$ existirt nicht. Quecksilbermethyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung: $2CH_3.HgJ + 2Zn(C_2H_5)_2 = Zn(CH_3)_2 + 2Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2$. Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlorid und Zinkmethyl: $2(C_2H_5)HgCl + Zn(CH_3)_2 = Hg(CH_3)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnCl_2$ (FRANKLAND, *A.* 111, 57). Quecksilberäthyljodid und Zinkäthyl bilden ZnJ_2 und $Hg(C_2H_5)_2$ (BUCKTON, *A.* 109, 222).

1. **Quecksilbermethyl** $HgC_2H_6 = Hg(CH_3)_2$. Methyljodid verbindet sich mit Quecksilber im Sonnenlicht zu Quecksilbermethyljodid $CH_3.Hg.J$, das in Blättchen krystallisirt, bei 143° schmilzt und sublimirt (FRANKLAND, *A.* 85, 361). Beim Behandeln mit Silbernitrat erhält man daraus das salpetersaure Salz $CH_3.Hg.NO_3$ in Blättchen, die bei 100° schmelzen (STRECKER, *A.* 92, 79). Durch Destillation des Jodids mit festem Cyankalium entsteht Quecksilbermethyl $Hg(CH_3)_2$ eine in Wasser fast unlösliche, bei 93 bis 96° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen durch Uebergiefsen von Natriumamalgam mit 10 Thln. CH_3J und 1 Thl. Essigäther (FRANKLAND, DUPPA, 130, 105). Von $KMnO_4$ wird Quecksilbermethyl zu Quecksilbermethyloxydhydrat $CH_3.Hg.OH$ oxydirt (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 135). Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter Bildung von $CH_3.HgJ$. Koncentrirte Salzsäure bildet Methan und $CH_3.HgCl$ (BUCKTON, *A.* 108, 103), das in Blättchen krystallisirt, bei 170° schmilzt (SEIDEL), und dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563) ist. Koncentrirte Essigsäure wirkt bei 130° ein unter Bildung des Acetats: $Hg(CH_3)_2 + C_2H_4O_2 = CH_3.Hg.C_2H_3O_2 + CH_4$. Letzteres krystallisirt aus Eisessig in dünnen rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 142—143° (OTTO, *Z.* 1870, 25).

Quecksilberchlormethyljodid $CH_2Cl.HgJ$. *Bildung.* Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Quecksilberjodmethyljodid (s. u.) und $HgCl_2$ mit Alkohol (SAKURAI, *Soc.* 41, 360). — Seideglänzende, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert mit Jod Chlorjodmethan und HgJ_2.

Quecksilberjodmethyljodid $CH_2J.HgJ$. *Bildung.* Entsteht, bei mehrtägigem Stehen von Quecksilber mit Methylenjodid CH_2J_2. Setzt man dem Gemisch Alkohol zu, so wird $CH_3.HgJ$ gebildet (SAKURAI, *Soc.* 37, 658; 39, 488). — Krystalle (aus CH_2J_2). Schmelzp.: 108—109°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in CH_2J_2. Zerfällt beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod (in KJ) in HgJ_2 und CH_2J_2. Verbindet sich mit Quecksilber zu $CH_2J.Hg_2J$. Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure oder Jodkaliumlösung $CH_3.HgJ$. Alkalien scheiden Quecksilber aus und liefern Alkalijodüre. Setzt sich mit $HgCl_2$ in $CH_2Cl.HgJ$ um.

Quecksilbermethylenjodid $CH_2(HgJ)_2 = CH_2J.Hg_2J$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Schütteln, an der Sonne, von CH_2J_2 oder $CH_2J.HgJ$ mit Quecksilber und Aether, unter Zusatz von etwas HgJ_2 (SAKURAI, *Soc.* 39, 486). Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit koncentrirter Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit, und dann, nach dem Trocknen, in Methylenjodid gelöst.

Gelbliches Krystallpulver. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung gegen 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in heifsem Methylenjodid (Trennung von $CH_2J.HgJ$). Zerfällt beim Erhitzen mit Jod in HgJ_2 und CH_2J_2. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure werden $Hg(CH_3)J$ und $HgClJ$ gebildet.

Quecksilberjodoform $CHJ_3.Hg_3 = (HgJ)_3CH$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen eines Gemenges von Jodoform, Quecksilber und Alkohol, an der Sonne (SAKURAI, *Soc.* 39, 488). — Gelb, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in heifsem Methylenjodid. Liefert, beim Behandeln mit Jod, Jodoform.

2. Quecksilberäthyl $HgC_4H_{10} = Hg(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und $HgCl_2$ oder Hg_2Cl_2 (BUCKTON, *A.* 109, 218). — *Darstellung.* Man übergiefst halbprocentiges Natriumamalgam mit Aethyljodid (oder Aethylbromid — CHAPMAN, *Z.* 1866, 376), dem ein Zehntel seines Gewichtes Essigäther zugesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 109).

In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Sehr giftig. Durch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Metallradikal gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 125). Liefert mit $KMnO_4$: $C_2H_5.Hg.OH$. Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man: $Hg(C_2H_5)_2 + J_2 = C_2H_5HgJ + C_2H_5J$ (BUCKTON, *A.* 112, 220). Aehnlich wirken koncentrirte Salzsäure und Sublimat: $Hg(C_2H_5)_2 + HgCl_2 = 2C_2H_5HgCl$. Beim Erhitzen mit PCl_3 wird Aethylphosphorchlorür $C_2H_5.PCl_2$ gebildet. Mit Jodoform entstehen, bei 90°, Acetylen und Aethylen (SUIDA, *M.* 1, 716). I. $3Hg(C_2H_5)_2 + 2CHJ_3 = C_2H_2 + 3C_2H_5J + 3C_2H_5.HgJ$. — II. $4Hg(C_2H_5)_2 + 2CHJ_3 = 3C_2H_4 + 2C_2H_5.J + 4C_2H_5.HgJ$. Allyljodid verliert, beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf 120—150°, einfach das Jod (SEIDEL). $Hg(C_2H_5)_2 + 2C_3H_5J = (C_3H_5)_2 + C_2H_5J + C_2H_5.HgJ$.

Quecksilberäthylchlorid $C_2H_5.HgCl$. *Bildung.* Aus Zinkäthyl und Sublimat (BUCKTON, *A.* 109, 219). $Zn(C_2H_5)_2 + 2HgCl_2 = 2C_2H_5.HgCl + ZnCl_2$. Aus Quecksilberäthyl und konc. HCl (BUCKTON). Aus Aethylquecksilberoxydhydrat $C_2H_5.Hg.OH$ (dargestellt aus Aethylquecksilber und $KMnO_4$) und Salzsäure (SEIDEL), *J. pr.* [2] 29, 134). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°.

Quecksilberäthyljodid $C_2H_5.HgJ$, entsteht aus Quecksilber und Aethyljodid im zerstreuten Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlicht unter Bildung von HgJ_2 zersetzt wird (STRECKER, *A.* 92, 75). — Blättchen; sublimirt bei 100°.

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodid die freie Base $C_2H_5.Hg.OH$ dargestellt werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, kaustische Flüssigkeit, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt mit Säuren verbindet.

Salze: STRECKER, *A.* 92, 97; DÜNHAUPT, *A.* 92, 379. — $C_2H_5.HgCl$ erhält man aus Quecksilberäthyl und Sublimat (FRANKLAND, *A.* 111, 60). Silberglänzende Blättchen; sublimirt bei 40°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). — $(C_2H_5)HgBr$. — $C_2H_5.Hg.CN$. — $(C_2H_5.Hg)_2S$. — $C_2H_5.Hg.NO_3$. Prismen (STR.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $(Hg.C_2H_5)_2SO_4$. Blättchen. — Acetat $C_2H_5.Hg.C_2H_3O_2$. Schmelzp.: 178° (OTTO).

3. Quecksilberpropyl $HgC_6H_{14} = Hg(C_3H_7)_2$. Siedep.: 189—191°. Spec. Gew. = 2,124 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 517). Siedep.: 179—182° (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 353).

4. Quecksilberisobutyl $HgC_8H_{18} = Hg(C_4H_9)_2$. Siedep.: 205—207°. Spec. Gew. = 1,835 bei 15° (CAHOURS).

5. Quecksilberisoamyl $HgC_{10}H_{22} = Hg(C_5H_{11})_2$. Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,6663 bei 0°. — $C_5H_{11}.HgCl$. Nadeln. Schmelzp.: 86°. — $C_5H_{11}.HgJ$. Schuppen. Schmelzp.: 122° (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 130, 110).

6. Quecksilberoktyl $HgC_{16}H_{34} = Hg(C_8H_{17})_2$. *Bildung.* Aus Oktyljodid, Natriumamalgam und Essigäther (EICHLER, *B.* 12, 1880). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 17°. Nicht flüchtig. Zerfällt bei 200° in Quecksilber und Dioktyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Quecksilberoktyloxydhydrat $C_8H_{17}.Hg.OH$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_8H_{17}.HgCl$ und Ag_2O (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 75°. Wenig löslich in heifsem Wasser, ungemein leicht in kaltem Alkohol. Reagirt stark alkalisch, treibt NH_3 aus, fällt Metalloxyde. — $C_8H_{17}.HgCl$. Niederschlag erhalten aus $Hg(C_8H_{17})_2$ und $HgCl_2$. — $C_8H_{17}.HgJ$. Krystalle; leicht löslich in heifsem Alkohol.

7. Quecksilberallyljodid $C_3H_5.HgJ$. *Bildung.* Aus Allyljodid und Quecksilber (ZININ, *A.* 96, 363), namentlich wenn dem Allyljodid ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (OPPENHEIM, *B.* 4, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (LINNEMANN, *A.* 140, 180). — Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.: 135°, zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle. CS_2 lösen bei 49° 18,7 Thle. Bildet mit HJ Propylen und HgJ_2. Jod erzeugt Allyljodid: $C_3H_5.HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$ (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung: $2C_3H_5.HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = (C_3H_5)_2 + Hg(C_2H_5)_2 + ZnJ_2 + Hg$. Ebenso wirkt KCN. Silbersalze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilbersalzen. Mit Ag_2O erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse [$Hg(C_3H_5).OH$?], die mit Säuren Salze bildet.

8. Quecksilberpropargyljodid $C_3H_3.HgJ = CH \vdots C.CH_2.HgJ$. Aus Propargyljodid C_3H_3J und Quecksilber (HENRY, *B.* 17, 1132). — Kleine, gelbliche Krystalldrusen.

G. Aluminiumverbindungen.

1. Aluminiummethyl $AlC_3H_9 = Al(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Quecksilbermethyl und Aluminium bei 100° (BUCKTON, ODLING, *A. Spl.* 4, 112). — Bei 130° siedende Flüssigkeit, die bei 0° krystallinisch erstarrt. Sie entzündet sich an der Luft. Dampfdichte bei 240° = 2,80 (Theorie = 2,5). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80.

2. Aluminiumäthyl $AlC_6H_{15} = Al(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Quecksilberäthyl und Aluminium (BUCKTON, ODLING). — Bei 194° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbindet sich bei 130° mit Aethyljodid zu $Al_2(C_2H_5)_3J_3$ — eine bei 340—350° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Mit Zinkäthyl liefert sie $Al(C_2H_5)_3$ (CAHOURS, *A.* 114, 242; vgl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206).

3. Aluminiumpropyl $AlC_9H_{21} = Al(C_3H_7)_3$. An der Luft entzündliche, bei 248—252° siedende Flüssigkeit (CAHOURS).

4. Aluminiumisobutyl $AlC_{12}H_{27} = Al(C_4H_9)_3$. An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOURS, *J.* 1873, 522).

H. Thalliumverbindungen.

Thalliumäthyl (HARTWIG, *A.* 176, 256; vgl. HANSEN, *B.* 3, 9). **Thalliumdiäthylchlorid** $TlC_4H_{10}Cl = Tl(C_2H_5)_2Cl$ entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine

ätherische Lösung von Thalliumchlorid $TlCl_3$. Es krystallisirt aus Alkohol in Schuppen, die sich bei 190° unter Verpuffung und Bildung von TlCl zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,76 Thle. und bei 92° 3,37 Thle. des Chlorids; 100 Thle. Alkohol lösen bei 78° 0,33 Thle. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich durch Umsetzung mit Silbersalzen andere Salze darstellen.

Die freie Base $Tl(C_2H_5)_2.OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt, aber nicht aus dem Chlorid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln, die in kaltem Wasser löslicher sind, als in heifsem (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei 88° nur 8,0 Thle.). Die Base reagirt stark alkalisch, absorbirt aber keine Kohlensäure.

Freies Thalliumdiäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thalliumdiäthylchlorid mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

$Tl(C_2H_5)_2J$. Blättchen; verpufft bei 195°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und bei 96° 0,34 Thle.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thle. und bei Siedehitze 0,08 Thle. — $Tl(C_2H_5)_2NO_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 70° 5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Nadeln, die bei 205° verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei 90° 87,3 Thle. Salz. — Das Phosphat $[Tl(C_2H_5)_2]_3PO_4$ krystallisirt in Nadeln, welche in warmem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei 189°. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 23,7 Thle., aber bei 75° nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei 212°; bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es gröfstentheils unzersetzt bei 245°.

I. Zinnverbindungen.

Zinn verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; mit C_2H_5J zu $Sn(C_2H_5J)_2$. Beim Behandeln von SnNa-Legirungen mit Alkyljodiden entstehen Zinnalkyljodide wie $Sn(C_2H_5)_3J$ und bei natriumreichen Legirungen freie Zinnalkyle [$Sn(C_2H_5)_2$; $Sn(C_2H_5)_3$ . . .]. Krystallform der Zinnalkylverbindungen: HJORTDAHL, *J.* 1879, 772.

1. Methylverbindungen. **Zinnmethylsäure** $CH_3.SnO.OH$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von Zinnoxydulnatron mit Methyljodid und Alkohol (G. MEYER, *B.* 16, 1442).

Zinndimethyljodid $SnC_2H_6J_2 = Sn(CH_3)_2J_2$ entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Methyljodid auf 150° (CAHOURS, *A.* 114, 367). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, monoklinen Krystallen, die bei 30° schmelzen und bei 228° sieden. Spec. Gew. = 2,872 bei 22°. Aus der wässerigen Lösung fällt Ammoniak pulveriges, amorphes, in Wasser unlösliches Oxyd $Sn(CH_3)_2O$. Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystallisirende Salze. — $Sn(CH_3)_2Cl_2$. Rhombische (H.) Prismen. Schmelzp.: 90°. Siedep.: 188—190°. — $Sn(CH_3)_2Cl_2.PtCl_4 + 7H_2O$. Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). — $Sn(CH_3)_2Br_2$. Siedep.: 208—210°. — $Sn(CH_3)_2.SO_4$ (CAHOURS, *A.* 114, 367). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1880, 939).

Zinntrimethyljodid $SnC_3H_9J = Sn(CH_3)_3J$. Bei 170° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 bei 0° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 77). Wird in gröfserer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Jod auf Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium $Sn(CH_3)_4$, aber kein $Sn_2(CH_3)_6$ (L.). — Die freie Base $Sn(CH_3)_3.OH$ bildet unzersetzt flüchtige Prismen, die sich leicht in Alkohol und wenig in Wasser lösen. — Salze: CAHOURS, *A.* 114, 377. — $Sn(CH_3)_3J.2NH_3$ (CAHOURS, *A.* 122, 56). — $[Sn(CH_3)_3]_2SO_4$. Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). — Formiat $Sn(CH_3)_3.CHO_2$. Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. — Acetat $Sn(CH_3)_3.C_2H_3O_2$. — Zinntrimethyläthylat $Sn(CH_3)_3.OC_2H_5$ (LADENBURG, *B.* 3, 358).

Zinntetramethyl $SnC_4H_{12} = Sn(CH_3)_4$. *Darstellung.* Zinnnatrium (mit 14 % Na) wird mit drei Viertel seines Gewichtes Methyljodid erst im Wasserbade und dann auf 120° erhitzt. Beim Destilliren erhält man ein leicht zu trennendes Gemenge von $Sn(CH_3)_4$ (Siedep.: 78°) und $Sn(CH_3)_3J$ (Siedep.: 170°) (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 75; vgl. CAHOURS, *A.* 114, 372). — Aetherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 78°; spec. Gew. = 1,3138 bei 0° (L.). Reducirt aus alkokolischer Silbernitratlösung Silber.

2. Aethylverbindungen. **Zinnmonoäthylverbindungen** konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueberschüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodid sofort ein nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)_2J_2 + J_4 = SnJ_4 + 2C_2H_5J$.

1. **Zinndiäthyljodid** $Sn(C_2H_5)_2J_2$. Zinn verbindet sich mit Aethyljodid im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf 150° zu $Sn(C_2H_5)_2J_2$ (FRANKLAND, *A.* 85, 329). Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die bei 44,5° schmelzen und bei 245° sieden. Löst sich wenig in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthyloxyd $Sn(C_2H_5)_2O$, ein

amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren löst und krystallisirte Salze bildet.

Salze: Löwig, *A.* 84, 312; Cahours, *A.* 114, 354; 122, 48. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ entsteht auch aus $Sn(C_2H_5)_4$ und $SnCl_4$ oder bei der Einwirkung von konc. HCl auf Zinntriäthyl. — Rhombische (H.) Nadeln. Schmelzp.: 85°. Siedep.: 220°. Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorides zu Oxychlorid $Sn(C_2H_5)_2(OH)Cl$, das in Blättchen krystallisirt (Strecker, *A.* 123, 365). — Das Chloroplatinat bildet tetragonale Pyramiden (H.). — $Sn(C_2H_5)_2Br_2$. Nadeln. Siedep.: 232—233°. — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodids mit Cyansilber wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält $Sn(C_2H_5)_2JCN$ als ein Krystallpulver. — $Sn(C_2H_5)_2(CNS)_2$. — $Sn(C_2H_5)_2(NO_3)_2$. Prismen. — $Sn(C_2H_5)_2.SO_4$. Blättchen. — Formiat $Sn(C_2H_5)_2.(CHO_2)_2$. — Acetat $Sn(C_2H_5)_2.(C_2H_3O_2)_2$. — Oxalat $Sn(C_2H_5)_2.C_2O_4$. Amorphes Pulver.

Das freie **Zinndiäthyl** kann aus den Lösungen des Zinndiäthyloxyds durch Zink gefällt werden. Man erhält es auch aus Aethyljodid und natriumreichen Zinnlegirungen (1 Thl. Na und 4 Thle. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alkohol getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser unlösliches Oel, das beim Destilliren in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1,654 (Löwig). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$ u. s. w.

2. **Zinntriäthyljodid** $Sn(C_6H_{15})J = Sn(C_2H_5)_3J$ ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnnatrium (mit 14 % Na) (Ladenburg; vgl. Löwig, *A.* 84, 308; Cahours, *A.* 114, 244 u. 361). — Es ist eine bei 231° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei 22°. Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu $Sn(C_2H_5)_3J.2NH_3$, ebenso mit Amylamin und Anilin (Cahours, *A.* 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodid das freie Oxydhydrat $Sn(C_2H_5)_3.OH$, das aus Aether in Prismen krystallisirt, bei 43° (Ladenburg, *A. Spl.* 8, 74), bei 66° (Ladenburg, *B.* 4, 19) schmilzt und bei 271° siedet. Die wässerige Lösung des Oxyds reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutralisirt die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über. Dieses verbindet sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: Löwig, *A.* 84, 327; Cahours, *A.* 114, 362; 122, 50; Kulmiz, *J.* 1860, 375. $Sn(C_2H_5)_3Cl$ flüssig. Erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 208—210°; spec. Gew. = 1,428 bei 8° (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. — $Sn(C_2H_5)_3Cl.PtCl_4$ (K.). — $Sn(C_2H_5)_3Br$. Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.: 222—224° (C.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Sn(C_2H_5)_3.CN$ (C.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2S$ (K.). — $Sn(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.SO_4$. Dimorph; die stabile Modifikation bildet hexagonale, die labile reguläre Krystalle (Hjortdahl, *J.* 1880, 939). — Das Selenat bildet reguläre Oktaëder (H.). Prismen. — $Sn(C_2H_5)_3.H_2PO_4$ (K.). — Formiat $Sn(C_2H_5)_3.CHO_2$ (K.). — Acetat $Sn(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$ (K.). — $[Sn(C_2H_5)_3]_2.CO_3$ (K.). — Cyanat $Sn(C_2H_5)_3.CNO$. Nadeln; verbindet sich mit NH_3 (K.). — Oxalat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$. — Tartrat $[Sn(C_2H_5)_3]_2.C_4H_4O_6 + H_2O$. — Ditartrat $Sn(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6 + H_2O$ (K.). — Benzoat $Sn(C_2H_5)_3.C_7H_5O_2$ (K.).

Zinntriäthyläthylat $Sn(C_2H_5)_3.OC_2H_5$ erhält man aus dem Jodid und trocknem Natriumalkoholat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 190—192°; spec. Gew. = 1,2634 bei 0° (Ladenburg). Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Zinntriäthyloxydhydrat, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann.

Das freie **Zinntriäthyl** $[Sn(C_2H_5)_3]_2$ erhält man bei der Destillation des Jodids $Sn(C_2H_5)_3J$ mit Natrium (Ladenburg, *A. Spl.* 8, 66). — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 265—270°, spec. Gew. = 1,4115 bei 0°. Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht der Formel: $Sn_2C_{12}H_{30}$. Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J [mit Jod zu $Sn(C_2H_5)_3J$]. Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus Sublimatlösung Quecksilber. Koncentrirte Salzsäure wirkt nach der Gleichung: $Sn_2(C_2H_5)_6 + 4HCl = 2Sn(C_2H_5)_2Cl_2 + 2C_2H_6 + H_2$. Zinnchlorid wirkt heftig ein: $2Sn_2(C_2H_5)_6 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl + Sn$ (Ladenburg, *B.* 3, 647).

3. **Zinnteträthyl** $SnC_8H_{20} = Sn(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl. Aus Zinndiäthyljodid und Zinkäthyl (Buckton, *A.* 109, 225; 112, 223; Frankland, *A.* 111, 46). Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl (Frankland. Lawrance, *Soc.* 35, 130). $2SnCl_2 + 4Zn(C_2H_5)_2 = Sn(C_2H_5)_4 + Sn + 4Zn(C_2H_5)Cl$. — *Darstellung* von Zinntetraäthyl: Frankland, Lawrance.

In Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. = 1,187 bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure entweicht Aethan: $Sn(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_6 + Sn(C_2H_5)_3Cl$. Aehnlich wirken Zinnchlorid und Jod:

$3Sn(C_2H_5)_4 + SnCl_4 = 4Sn(C_2H_5)_3Cl$. — $Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = C_2H_5J + Sn(C_2H_5)_3J$. Wird von Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam SO_2; bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus: $[Sn(C_2H_5)_3]_2SO_4$ und $C_2H_5.SO_3.Sn(C_2H_5)_3$ (F., L.).

Komplicirte Zinnäthyle: LÖWIG, *J.* 1852, 577. — STRECKER (*A.* 123, 365) beschreibt: $Sn(C_2H_5)_2J_2.3Sn(C_2H_5)_2O$; $Sn_3(C_2H_5)_8O.SO_4$. — HODGKINSON, MATTHEWS, *B.* 9, 1686: $SnC_5H_{15}O_2$.

Gemischte Zinnalkyle. **Zinnmethyltriäthyl** $SnC_7H_{18} = Sn(C_2H_5)_3.CH_3$. *Bildung.* Aus Zinntriäthyljodid und Zinkmethyl (CAHOURS, *A.* 122, 60). — Siedep.: 162 bis 163°. Jod spaltet es in CH_3J und $Sn(C_2H_5)_3J$.

Zinndimethyldiäthyl $SnC_6H_{16} = Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Zinndiäthyljodid und Zinkmethyl oder Zinndimethyljodid und Zinkäthyl (FRANKLAND, *A.* 111, 50; MORGUNOW, *A.* 144, 157). — Siedep.: 144—146°; spec. Gew. = 1,2603 bei 0°; = 1,232 bei 19°. Jod bildet damit CH_3J und $Sn(C_2H_5)_2J_2$.

Zinntrimethyläthyl $SnC_5H_{14} = Sn(C_2H_5)(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Zinntrimethyljodid und Zinkäthyl (CAHOURS, *A.* 122, 59). — Siedep.: 125—128°; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung: $Sn(C_2H_5)(CH_3)_3 + J_2 = Sn(CH_3)_3J + C_2H_5J$.

3. Propylverbindungen. a. Normalpropylverbindungen. **Zinndipropyljodid** $SnC_6H_{14}J_2 = Sn(C_3H_7)_2J_2$. Flüssig. Siedep.: 270—273° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in SnJ_2, C_3H_6 und C_3H_8. — Liefert beim Behandeln mit Kali das Oxyd $Sn(C_3H_7)_2O$, ein amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Mit HCl liefert es das Chlorid $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$ (CAHOURS, DEMARÇAY). — Schmelzp.: 80—81°; rhombische Krystalle (HJORTDAHL).

Zinntripropyljodid $SnC_9H_{21}J = Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep.: 260—262° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475); spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

Das **Oxydhydrat** $Sn(C_3H_7)_3.OH$ ist flüchtig, kaum löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Prismen.

Zinntetrapropyl $SnC_{12}H_{28} = Sn(C_3H_7)_4$. Siedep.: 222—225°; spec. Gew. = 1,179 bei 14° (CAHOURS, *J.* 1873, 519).

b. Isopropylverbindungen. **Zinndiisopropylchlorid** $Sn(C_3H_7)_2Cl_2$. Nadeln. Schmelzp.: 56,5—57,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — **Jodid** $Sn(C_3H_7)_2.J_2$. Siedep.: 265—268° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476).

Zinntriisopropyljodid $Sn(C_3H_7)_3J$. Siedep.: 256—258° (CAHOURS, DEMARÇAY).

4. Isobutylverbindungen. **Zinndiisobutyljodid** $Sn(C_4H_9)_2J_2$ ist flüssig und siedet bei 290—295° (CAHOURS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476). — Das Oxyd $Sn(C_4H_9)_2O$ bildet amorphe Flocken. — Das Chlorid $Sn(C_4H_9)_2Cl_2$ siedet bei 260—261° und erstarrt bei 5—6° zu asbestähnlichen Nadeln (C., D.).

Zinntriisobutyljodid $Sn(C_4H_9)_3J$. Siedep.: 284—286° (CAHOURS, DEMARÇAY); spec. Gew. = 1,540 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1873, 520). — Das Oxyd $Sn(C_4H_9)_3.OH$ ist flüssig und siedet bei 311—314° (C., D.).

5. Zinnisoamyle: GRIMM, *A.* 92, 383. — $Sn(C_5H_{11})_4$. Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2O$. Dickölig. — $Sn(C_5H_{11})_3.Cl$. Oel, unlöslich in Wasser. — $[Sn(C_5H_{11})_3]_2SO_4$. Amorph. — $Sn(C_5H_{11})_2O$. Amorphes Pulver. — $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$. Oel, erstarrt bei 4—5° krystallinisch. — $Sn(C_5H_{11})_2SO_4$. Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

CAHOURS und DEMARÇAY (*Bl.* 34, 477) stellten folgende Verbindungen dar: $Sn(C_5H_{11})_3.J$, flüssig, Siedep.: 302—305°; — $Sn(C_5H_{11})_3.OH$, flüssig, nicht unzersetzt bei 335—338° siedend.

K. Bleiverbindungen.

Bleialkyle erhält man aus Alkyljodiden und Bleinatrium oder aus Chlorblei und Zinkalkylen (BUCKTON, *A.* 109, 222; CAHOURS, *A.* 122, 65).

1. Methylverbindungen. **Bleitrimethylchlorid** $PbC_3H_9Cl = (CH_3)_3PbCl$. *Darstellung.* Aus $Pb(CH_3)_4$ und HCl (CAHOURS, *A.* 122, 68). — Dünne Prismen. Sublimirbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $Pb(CH_3)_3Br$. — $Pb(CH_3)_3J$. Stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Bleitetramethyl $PbC_4H_{12} = Pb(CH_3)_4$. *Bildung.* Aus Bleinatrium und Aethyljodid (CAHOURS, *J.* 1861, 552). Aus $PbCl_2$ und Zinkmethyl (CAHOURS, *A.* 122, 67).

$PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + 2ZnCl_2 + Pb$. — Bei 110° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei 0°; Dampfdichte = 9,59 (ber. = 9,25) (BUTLEROW, *J.* 1863, 476).

2. Aethylverbindungen. 1. **Bleitriäthyljodid** $PbC_6H_{15}J = Pb(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bleitetrāthyl mit Jod (LÖWIG, *A.* 88, 318; KLIPPEL, *J.* 1860, 380). Konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silberoxyd erzeugt daraus das freie Bleitriäthyloxyd, das auch durch Destillation von $Pb(C_2H_5)_3Cl$ mit festem Kali dargestellt werden kann.

Das Oxyd krystallisirt in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagirt stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Nieſsen. Es verseift Fette, zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze krystallisiren (LÖWIG, KLIPPEL).

Das freie **Bleitriäthyl** $Pb_2(C_2H_5)_6$ erhält man bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Bleinatrium (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb) (LÖWIG; KLIPPEL). Es ist eine nicht unzersetzt siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei 10°. Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Blei. Absorbirt an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$ übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu $Pb(C_2H_5)_3Cl$ u. s. w. — Salze: LÖWIG; KLIPPEL.

$Pb(C_2H_5)_3Cl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.). — $Pb(C_2H_5)_3Cl.HgCl_2$. Schuppen. — $[Pb(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$. Kupferrothe Krystalle (K.). — $Pb(C_2H_5)_3Br$. Lange Nadeln (L.). — $Pb(C_2H_5)_3.CN$. Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei. — $Pb(C_2H_5)_3SCN$ (K.). — $Pb(C_2H_5)_3.NO_3$ (L.). — $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$. Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol (L.). — $Pb(C_2H_5)_3H_2PO_4$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). — $[Pb(C_2H_5)_3]_2CO_3$. Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat $Pb(C_2H_5)_3.CHO_2$. — Acetat $Pb(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$. — Butyrat. — Oxalat $[Pb(C_2H_5)_3]_2.C_2O_4 + H_2O$. — Ditartrat $Pb(C_2H_5)_3.C_4H_5O_6$ (bei 100°). Blätterig-schuppige Krystalle (K.). — Benzoat.

2. **Bleitetrāthyl** $PbC_8H_{20} = Pb(C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Man trägt $PbCl_2$ in Zinkäthyl ein, zerlegt das Produkt vorsichtig mit Wasser und destillirt im Dampfstrome (BUCKTON, *A.* 112, 226; FRANKLAND, LAWRANCE, *Soc.* 35, 245). — Siedep.: 152° (bei 7,5 Zoll; BUCKTON); unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht unzersetzt bei 200°. Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser unlöslich. Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der Gleichung: $Pb(C_2H_5)_4 + J_2 = Pb(C_2H_5)_3J + C_2H_5J$; koncentrirte Salzsäure: $Pb(C_2H_5)_4 + HCl = Pb(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6$. Absorbirt rasch SO_2 und bildet damit Diäthylsulfon und äthylsulfinsaures Blei (FRANKLAND, LAWRANCE). $Pb(C_2H_5)_4 + 3SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2 + Pb(C_2H_5SO_2)_2$.

3. Bleitriisoamyl $[PbC_{15}H_{33}]_2 = Pb_2(C_5H_{11})_6$. Oelige Flüssigkeit (KLIPPEL, *J.* 1860, 383). — Das Oxyd $[Pb(C_5H_{11})_3]_2O$ ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_5H_{11})_3Cl$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb(C_5H_{11})_3J$. Nadeln; schmilzt unzersetzt bei 100°. — $Pb(C_5H_{11})_3J + HgJ_2$. Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

L. Wolframverbindungen.

Erhitzt man Wolfram mit Methyljodid auf 240° und destillirt hierauf, so geht **Wolframtetramethyljodid** $Wo(CH_3)_4J_2$ über. Dasselbe krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 110° und liefert mit Silberoxyd die Base $Wo(CH_3)_4O$, deren Salze amorph sind (RICHE, *J.* 1856, 373; CAHOURS, *A.* 122, 70).

REGISTER.

1208·0

am PbCl
k Gew.

2.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_o$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Die Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Chlor-, Brom- oder Jodsäuren sind unter Chlor-, Brom- oder Jodsäuren zu suchen, z. B. Trichlorbuttersäure unter Chlorbuttersäure.

Berichtigungen.

Seite 1 Zeile 11 von oben statt: Da lies: Der.

,, 26 ,, 18 ,, unten statt: C_2H_8 lies: C_3H_8.

,, 27 ,, 20 ,, o. statt: nm lies: um.

,, 27 ,, 25 ,, o. ,, Lichtabschluss lies: diffusem Tageslicht.

,, 32 ,, 26 ,, u. ,, saurer lies: saures.

,, 49 ,, 4 ,, o. nach: Quecksilberfadens ist einzuschalten: (in Graden des Thermometers ausgedrückt).

,, 66 ,, 27 ,, o. statt: $C_2H_6 = \ldots + (4 + 1) . 14{,}570 \ldots$ lies: $+ (6 + 1) . 14{,}570 \ldots$

,, 93 ,, 9 ,, o. ,, Cinolins lies: Chinolins.

,, 94 ,, 19 ,, o. ,, Aethylen lies: Acetylen.

,, 95 ,, 8 ,, o. ,, $C_6H_4(CO)O$ lies: $C_6H_4(CO)_2O$.

,, 112 ,, 15 ,, o. ,, niemals lies: und nur sehr selten.

,, 132 ,, 25–27 ,, u. ,,Durch Erhitzen von Benzol" bis: (Wreden, *A.* 187, 163) ist zu streichen.

,, 140 ,, 22 ,, u. statt: mit höherem Kohlenstoffgehalt lies: von höherem Molekulargewicht.

,, 142 ,, 28 ,, u. die Formel $C_2H_4SO_3$ ist zu streichen.

,, 171 ,, 28 ,, o. statt: 25 procentiger lies: 23 procentiger.

,, 174 ,, 14 ,, u. ,, Schmilzt und siedet lies: Siedet bei 185° (kor.) u. schmilzt bei 187°.

,, 176 ,, 4 ,, u. ,, Tretrachlorglycid lies: Tetrachlorglycid.

,, 180 ,, 1 ,, o. ,, Methylpropyläthylenchlord lies: Methylpropyläthylenchlorid.

,, 204 ,, 24 ,, u. ,, $CHBr{:}CH.CHBr$ lies: $CHBr{:}CH.CH_2Br$.

,, 207 ,, 1 ,, u. ,, Perbromhexan lies: Perbromhexón.

,, 207 ,, 9 ,, u. ,, C_6H_8 lies: C_6Br_8.

,, 209 ,, 26 ,, o. ,, 1 Thl. Jod lies: 32 Thle. Jod.

,, 230 ,, 13 ,, u. ,, $CH_3.OZnB_2H_5$ lies: $CH_3.OZnC_2H_5$.

,, 234 ,, 25 ,, u. ,, Hall lies: Hell.

,, 234 ,, 14 ,, u. ,, der Runkelrübenmelasse lies: der Schlempe a. Runkelrübenmelasse.

,, 256 ,, 4 ,, u. ,, $CH_3.CCl_2.CHCl.CH_2.OH$ lies: $CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2.OH$.

,, 257 ,, 3 ,, u. ,, Urochloralsäure lies: Urobutyrchloralsäure.

,, 276 ,, 9 ,, u. ,, $C_{10}H_{20}O$ lies: $C_{10}H_{20}O_2$.

,, 276 ,, 3–9 ,, o. ist zu streichen (vgl. S. 273).

,, 286 ,, 20–21 ,, o. ist der Satz: ,,Im Harn bei . . . *Fr.* 16, 135)" zu streichen.

,, 290 ,, 16 ,, o. statt: Mannit lies: Dulcit.

,, 296 ,, 18 ,, u. ,, $\omega\alpha_3\alpha'$ lies: $\omega\alpha_3\beta'$.

,, 355 ,, 18–19 ,, u. ,, Kaliumsulfid lies: Kaliumsulfit.

,, 366 ,, 14 ,, o. Nachtragen: Chlorisäthionsäure s. Taurin.

,, 366 ,, 16 ,, u. statt: $\begin{matrix} CH_2.O.SO_2 \\ CH_2.SO_2 \end{matrix}{>}O$ lies: $\begin{matrix} CH_2.O.SO_2 \\ \dot{C}H_2.SO_2 \end{matrix}{>}O$.

,, 381 ,, 27 ,, o. ,, $Ag_2.C_5H_6O_5$ lies: $Ag_2.C_5H_6O_5 + {}^1/_2\,H_2O$.

,, 421 ,, 23 ,, o. ,, = 0,74 lies: = 0,794.

,, 475 ,, 27 ,, u. ,, Methyläthyltricarbonsäure lies: Methyläthenyltricarbonsäure.

,, 485 ,, 10 ,, u. ,, Methylester $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.CH_3$ lies: **Aethylester** $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$.

,, 487 ,, 15 ,, o. ,, zu Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ lies: und darauf foigendem Behandeln ,, mit Wasser Oxystearinsäure $C_{18}H_{36}O_3$ und Sulfooxystearinsäure.

,, 524 8 ,, u. ,, $C_{12}H_{20}O_4$ lies: $C_{12}H_{22}O_5$.

,, 525 ,, 22 ,, o. ,, 0,9866 lies: 0,9896.

,, 563 ,, 23 ,, u. ,, $= \begin{matrix} CH{:}C.CO_2H \\ \dot{C}Br{:}CBr \end{matrix}{>}O$ (?). 1. β-Säure lies: 1. β-Säure $\begin{matrix} CBr{:}C.CO_2H \\ \dot{C}H{:}CH \end{matrix}{>}O$.

Seite 567 Zeile 21 von oben statt: $C_5H_7NO_4$ lies: $C_5H_5NO_3$.
„ 572 „ 5 „ o. ist „Glykuvinsäure $C_8H_6O_4$“ zu streichen.
„ 579 „ 9 „ o. statt: *B.* 17, 17 lies: *B.* 17, 1742.
„ 590 „ 18 „ o. „ $C_8H_6O_4(C_2H_5)_2$ lies: $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$.
„ 597 „ 18 „ o. „ Schmilzt, bei langsamem Erwärmen . . . . 204⁰ (K., F.) lies: 150⁰ (Krusemark, Fittig).
„ 597 „ 30 „ o. „ Schmelzp.: 170⁰ lies: Schmilzt bei langsamem Erwärmen unter Zersetzung, bei 193—194⁰, bei raschem Erhitzen bei 204⁰ (Krusemark, Fittig).
„ 601 „ 24—25 „ o. „ Dimethylpropenylsäure lies: Dimethyläthenylpropenylsäure.
„ 602 „ 14 „ o. „ 58 lies: 582.
„ 612 „ 16—24 „ o. ist zu streichen.
„ 619 „ 13 „ u. statt: H_2SO_4 lies: HNO_3.
„ 621 „ 6 „ u. „ Itakonsäure lies: Akonsäure $C_5H_4O_4$.
„ 624 „ 12 „ u. „ 53 lies: 54.
„ 633 „ 9—12 „ o. Die Sätze: „Geht beim Erwärmen . . bis: Ester der Cholansäure“ sind zu streichen.
„ 647 „ 10 „ o. statt: $Ag_2.C_5H_6O_5$ lies: $Ag_2.C_5H_6O_5 + \frac{1}{2} H_2O$.
„ 649 „ 6 „ o. „ $Cu.\bar{A} + Cu(OH)_2 + H_2O$ lies: $2 Cu.\bar{A} + Cu(HO)_2 + 5 H_2O$.
„ 652 „ 12 u. 15 „ u. ist in den Formeln H_{20} statt H_{10} zu setzen.
„ 658 „ 17 „ u. statt: Camphonsäure lies: Camphansäure.
„ 664 „ 2 „ o. „ BrOH lies: HBr.
„ 689 „ 1 14 „ o. ist zu streichen.
„ 704 „ 10 „ u. statt: $(C_2H_3O_2,CO_2.C_3H_5)$ . . . lies: $(C_2H_3O_2,CO_2.C_2H_5)$.
„ 711 „ 22 „ o. „ Glutarsäure $C_5H_8O_4$ lies: $\alpha\gamma$-Dioxyglutarsäure $C_5H_8O_6$.
„ 712 „ 15 „ u. „ Dimethylacetyltetracarbonsäure lies: Dimethylacetylentetracarbonsäure.
„ 721 „ 17 „ u. „ $+ K_2CS_3$ lies: $2 K_2CS_3$.
„ 743 „ 2 „ o. „ Oxydhytrade lies: Oxydhydrate.
„ 743 „ 8 „ o. „ $(CH_3).CH(OH).CH(OH)CH_3$ lies: $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$.
„ 748 „ 11 „ u. „ p-Oxybutyraldehyd lies: β-Oxybutyraldehyd.
„ 756 „ 12 „ o. „ s-Dichlorräter lies: s-Dichloräther.
„ 781 „ 29 „ u. „ α-Propionsulfonsäure lies: β-Sulfopropionsäure.
„ 785 „ 2 „ o. „ Tetrönonthaldehyd lies: Tetrönanthaldehyd.
„ 834 „ 12 „ o. „ Glykonsäure lies: Glykolsäure.
„ 846 „ 24 „ o. „ Milchzucker lies: Milchsäure.
„ 990 „ 27 „ o. „ 91⁰ lies: 81⁰.
„ 1089 „ 3 „ u. „ *M.* 1, lies: *M.* 2, . . .
„ 1117 „ 4 „ u. „ $12 H_2O$ lies: $10 H_2O$.

2